

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE TITRE D'
INGENIEUR DOCTEUR

PAR MICHEL CATTE
Ingénieur E.N.S.I.C.

Première Thèse

PRODUCTION DE RADICAUX LIBRES PAR NEUTRALISATION D'IONS MOLECULAIRES
RAPIDES (600-3000 eV) : INTENSITE, ENERGIE, ANALYSE QUALITATIVE PAR SPECTROMETRIE DE
MASSE DES FAISCEAUX NEUTRES OBTENUS

Deuxième Thèse

CINETIQUE ET MECANISME DE CROISSANCE DES PYROCARBONES

SOUTENUES LE

1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. NICLAUSE, Président

DUVAL,
LE GOFF, } Examineurs
Mme FAYARD, }



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551919_0019

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE TITRE D'
INGENIEUR DOCTEUR

PAR MICHEL CATTE
Ingénieur E.N.S.I.C.

Première Thèse

PRODUCTION DE RADICAUX LIBRES PAR NEUTRALISATION D'IONS MOLECULAIRES
RAPIDES (600-3000 eV) : INTENSITE, ENERGIE, ANALYSE QUALITATIVE PAR SPECTROMETRIE DE
MASSE DES FAISCEAUX NEUTRES OBTENUS

Deuxième Thèse

CINETIQUE ET MECANISME DE CROISSANCE DES PYROCARBONES

SOUTENUES LE

1969, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. NICLAUSE, Président

DUVAL,
LE GOFF, }
Mme FAYARD, } Examineurs

UNIVERSITEIT LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN

PROFESSOR
DE
FACULTÉ
DE
MÉDECINE
LEIDEN

PROFESSOR DE
MÉDECINE
LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN



UNIVERSITEIT LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN
BIBLIOTHECA

ANNEE SCOLAIRE 1968-69

DOYEN : M. AUBRY
 ASSESSEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN -
 CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON -
 LE TORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mlle MATHIEU -

PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	MM. GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Industrielle
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
FRUHLING	Physique	* CONDE	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* WERNER	Botanique
HILLY	Géologie	EYMARD	Calcul différentiel et Intégral
DUVAL	Chimie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chimie Minérale Indust.	HORN	Physique (1° cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	Mme * LUMER	Mathématiques
* MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N... Chimie Biologique
 N... Mécanique Appliquée
 N... Analyse Supérieure
 N... Méthodes Mathématiques de la Physique
 N... Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie Animale
MARI	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du Solide
FLECHON	Physique P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C. EPINAL
JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)
PAIR	Mathématiques Appliquées
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (ISIN)
DEPAIX	Probabilités et Statistique
RAVEREZ	Chimie (ENSIC)
ROQUES	Chimie Minérale
WEISSLINGER	Physique
HUSSON	Physique (ENSEM)
GERL	Physique
AMARIGLIO	Chimie Biologique

N...	Mécanique des fluides (ISIN)
N...	Mécanique (ISIN)
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation minière (ENSMIN)

A MA FEMME

A MA FAMILLE

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR LE GOFF

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Centre de Cinétique Physique et Chimique du C.N.R.S., sous la direction de Monsieur le Professeur LE GOFF.

Pour les conseils et le soutien constant qu'il n'a cessé de m'apporter, pour la formation acquise sous sa bienveillante direction, je prie mon Maître de bien vouloir trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur NICLAUSE d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury d'examen, Monsieur le Professeur DUVAL et Madame FAYARD, Maître de Conférence, d'avoir accepté d'en faire partie.

Mes remerciements s'adressent aussi à mon Chef de Groupe, Monsieur PENTENERO qui, pas à pas, a suivi ce travail de recherche et avec lequel j'ai pu avoir de très nombreuses et fructueuses discussions, ainsi qu'à Messieurs LAVERTU et BRISWALDER avec lesquels j'ai eu l'occasion de faire une partie de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma sympathie à Mademoiselle ROY pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée par sa connaissance des problèmes de programmation et enfin, pour leur précieux concours, à l'ensemble des collaborateurs techniques du Centre de Cinétique Physique et Chimique.

-:-:-:-:-

PLAN GENERAL

- Première partie
 - INTRODUCTION GENERALE
 - APPAREIL DE PRODUCTION D'UN FAISCEAU DE PARTICULES
POLYATOMIQUES NEUTRES PAR NEUTRALISATION D'UN FAISCEAU
D'IONS D'ENERGIE COMPRISE ENTRE 1000 et 2000 eV.
- Deuxième partie
 - ANALYSE QUALITATIVE DES FAISCEAUX NEUTRES - MESURE DES
SECTIONS EFFICACES DE COLLISION - DISSOCIATION DANS LES
CHAMBRES DE COLLISION
- Troisième partie
 - ENERGIE CINETIQUE DES NEUTRES OBTENUS PAR ECHANGE DE
CHARGE
 - CONCLUSION GENERALE
 - ANNEXES

PREMIERE PARTIE

APPAREIL DE PRODUCTION D'UN FAISCEAU DE PARTICULES POLYATOMIQUES NEUTRES PAR NEUTRALISATION D'UN FAISCEAU D'IONS D'ENERGIE COMPRISE ENTRE 1000 et 2000 eV

I-1 - INTRODUCTION GENERALE

I-2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- I-21 - Principe de montage
- I-22 - Réalisation

I-3 - PRINCIPE DE MESURE DES INTENSITES DE FAISCEAUX IONIQUES ET NEUTRES

- I-31 - Les différentes méthodes de mesures
- I-32 - Méthode de comptage utilisant un multiplicateur à électrons
et un analyseur multicanaux

I-4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Détermination du gain d'un multiplicateur pour des faisceaux d'ions
et pour des faisceaux neutres.

I.1 INTRODUCTION

Pour produire des concentrations importantes de radicaux libres, et en étudier les propriétés, les physico-chimistes opèrent généralement par décomposition thermique ou photochimique de molécules judicieusement choisies. Par exemple les radicaux éthyle C_2H_5 ou méthyle CH_3 sont produits par décomposition de composés organo-métalliques (Diéthyle et Diméthyle - Mercure, par exemple) le radical méthylène CH_2 par décomposition du diazo-méthane ou du cétène, etc... mais cette méthode est limitée à un très petit nombre d'espèces chimiques. Pour rester dans la même série d'exemples, il n'existe pas de molécule organique dont la décomposition donnerait des concentrations importantes de radicaux libres C_2H_3 , C_2H , CH , C .

Mais d'autre part, le bombardement d'une espèce moléculaire donnée par des électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques dizaines d'électrons-volts, donne naissance à toute une série d'ions positifs en concentrations comparables. C'est le "spectre de masse" de l'espèce moléculaire. Ainsi le spectre de l'éthane contient les ions $C_2H_3^+$ et C_2H^+ et celui du méthane les ions CH^+ et C^+ .

A. PENTENERO (1) a suggéré d'essayer de neutraliser ces ions afin de produire les radicaux libres correspondants. Si une telle méthode générale pouvait être mise au point, elle permettrait de produire, en principe, des radicaux libres de n'importe quelle formule, étant donnée la très grande diversité des ions positifs dont on peut disposer. Bien plus, on sait qu'en faisant fonctionner une chambre d'ionisation de spectromètre de masse sous forte pression, de nouveaux ions "d'addition" apparaissent, tels que CH_5^+ dans le cas du méthane, OH_3^+ dans le cas de l'eau.

Il était intéressant de chercher à obtenir, par la même méthode, les particules neutres de même formule.

De nombreux auteurs avaient déjà, depuis une quinzaine d'années, étudié les réactions d'échange de charge entre un faisceau d'ions $\bar{A}B^+$ accéléré sous 500 à 3000 volts et une cible gazeuse M :



Mais ces travaux, souvent effectués en liaison avec des problèmes de physico-chimie nucléaire, ne portaient guère que sur des particules simples monoatomiques (H^+ , O^+ , N^+ principalement). De plus les particules neutres formées n'étaient pas détectées directement. Les études portaient plutôt sur les ions lents ou les photons formés au cours de la réaction de neutralisation.

R. LAVERTU conçut et réalisa, au Centre de Cinétique Physique et Chimique du CNRS, un générateur de faisceau de particules polyatomiques neutres. Dans sa thèse de Docteur-Ingénieur (2), R. LAVERTU a décrit en détail la chambre d'ionisation et le générateur de faisceau intense d'ions positifs qu'il a réalisés. Puis R. LAVERTU présente toute une première série de résultats préliminaires sur la neutralisation d'un faisceau d'ions mélangés.

Nous avons pris la suite du travail de R. LAVERTU, en février 1966. Nous avons d'abord perfectionné la technique expérimentale :

- en installant un étage de séparation magnétique du faisceau d'ions,
- en re-construisant complètement la séquence des deux chambres successives de neutralisation et de ré-ionisation du faisceau,
- en améliorant tous les circuits annexes permettant le contrôle précis des débits et des pressions des divers gaz introduits dans chacune des trois chambres réactionnelles.

Notre étude expérimentale elle-même a porté principalement sur les ions formés à partir de l'hydrogène, du méthane, de l'eau et de l'ammoniac.

I.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I.21 - Principe du montage

Pour étudier les particules neutres rapides produites lors de la collision d'ions avec des molécules à vitesse thermique, nous avons utilisé un appareil (2) construit précédemment dans ce laboratoire (fig. I-1) et qu'en cours de travail nous avons sensiblement modifié (fig. I-2).

Fig. I-1-

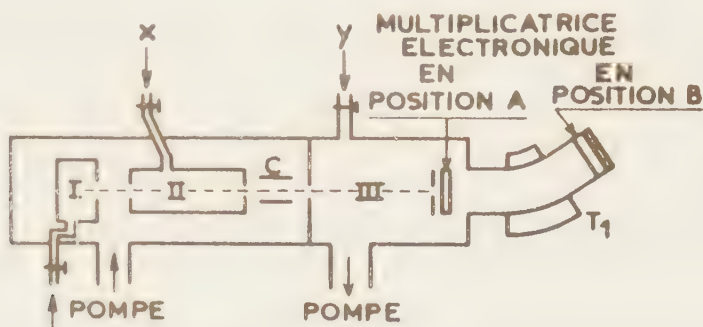
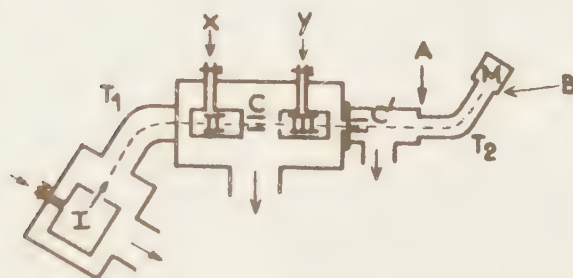


Fig. I-2-



I. Source ionique -

II. Chambre de neutralisation -

III. Chambre de ré-ionisation -

C-C'. Déflecteur électrostatique -

M. Multiplicateur à électrons
en position A ou B -

T₁, T₂. Tube séparateurs -

Schémas de principe des montages

Cet appareil est actuellement constitué de :

- une source à électrons oscillants I produisant un faisceau d'ions dont l'énergie est comprise entre 500 et 3000 eV,
- un tube séparateur T₁ qui nous permet d'utiliser une espèce ionique bien déterminée,
- une chambre de neutralisation II dans laquelle le faisceau traverse une cible gazeuse et d'où ressort un faisceau mêlé d'ions et de particules neutres,
- deux couples de plaques déviatrices C et C' qui servent à éliminer les ions du faisceau,
- une deuxième cible gazeuse III où le faisceau de particules neutres se réionise partiellement par collision,

.../...

- une multiplicatrice électronique est placée, soit en position A où elle reçoit des faisceaux mêlés, soit en position B, à la suite d'un second électro-aimant déviateur T_2 où elle reçoit séparément les différents ions produits dans l'une ou l'autre des chambres de collision,

- le vide résiduel dans les enceintes contenant la source ionique et les chambres de collision est de l'ordre de 10^{-7} mm de Hg.

I.22 - Réalisation

Le schéma détaillé du dispositif expérimental est représenté par la figure (I-3) ; il correspond au schéma de principe représenté par la figure (I-2).

I.221 - Source ionique

La source utilisée a été réalisée par R. LAVERTU (2,3), nous n'en rappelons ici que les caractéristiques essentielles.

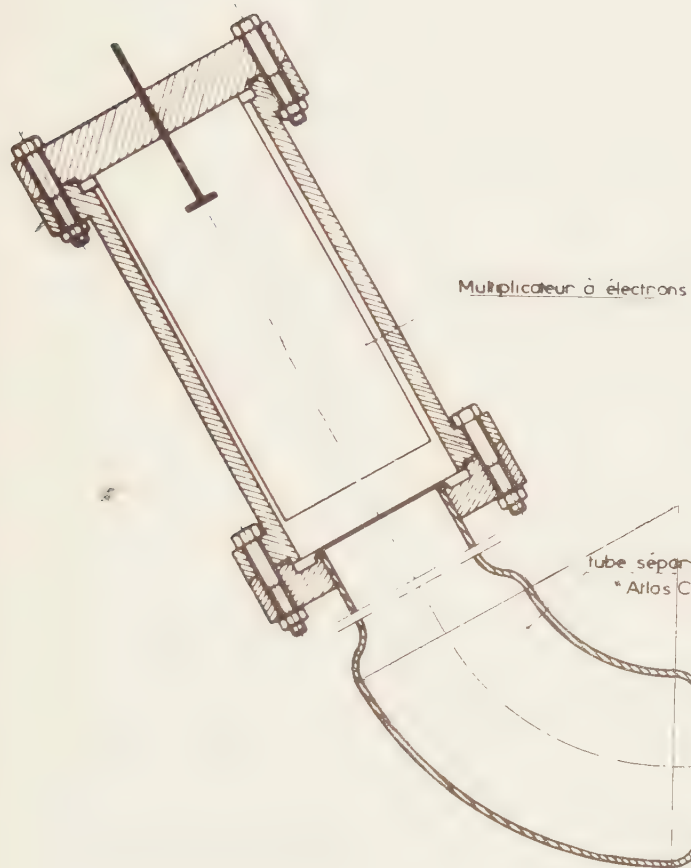
C'est une source à électrons oscillants (4) produisant un faisceau d'ions positifs intense (10^{13} particules.cm⁻².s⁻¹), accélérés sous 500 à 3000 volts. Le courant ionique est diaphragmé par des orifices circulaires de 2 mm de diamètre.

La pression de fonctionnement dans la chambre d'ionisation peut atteindre 10^{-2} torr, ce qui permet ainsi d'obtenir des faisceaux intenses d'ions H_3^+ , OH_3^+ , NH_4^+ , CH_5^+ résultant de réactions ions-molécules se produisant avant l'extraction. L'utilisation d'une pression élevée réduit considérablement le temps de mise en équilibre du signal ionique, conséquence des phénomènes d'adsorption que l'on rencontre dans les sources classiques lorsque l'on utilise des composés tels que NH_3 et H_2O sous faible pression.

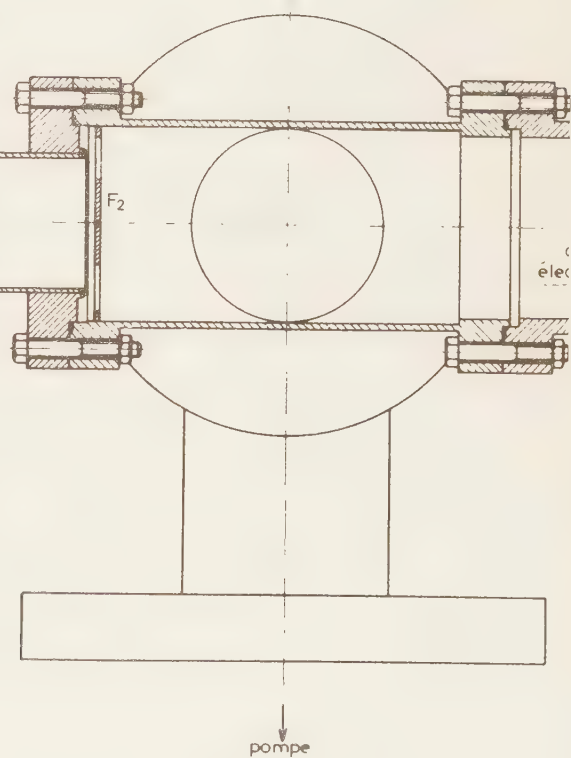
I.222 - Tubes séparateurs

I.2221 - Tube séparateur T_1 - C'est un tube de spectromètre de masse (Veeco GA4) de rayon de courbure $R_1=85,5$ mm, qui produit une déviation du faisceau d'ions dans le plan horizontal. Sa fente d'entrée est verticale et mesure (3,5 mm x 0,26 mm). L'électro-aimant adjoint à ce tube, permet d'obtenir un champ magnétique de 7000 gauss ce qui limite l'utilisation de ce tube séparateur à la masse 30 pour une énergie de 2000 électrons-volts.

I.2222 - Tube séparateur T_2 - Dans ce tube du type (Atlas CH4) de rayon de courbure $R_2=200$ mm, la déviation des ions se fait dans le plan vertical. La fente d'entrée est dans le plan horizontal ; elle mesure : 3,5 mm x 0,3 mm. Le tube T_2 placé après les deux chambres de collisions, peut être isolé électriquement du reste de l'appareillage ce qui permet de le porter à différents potentiels afin de ralentir ou d'accélérer à volonté les ions sortant de la chambre de réionisation. L'expérience montre qu'une post-accélération de l'ordre de 30 volts ne déforme pas de façon mesurable la forme des pics obtenus.



F₂: fente d'entrée du tube T₂ (3,5 x 0,3)



I.223 - Chambres de collisions

Les deux chambres de collisions II et III (fig. I-3), sont situées dans une même enceinte à vide. Elles sont taillées dans des pièces d'acier inoxydable et ne forment qu'un bloc avec leur bride de fixation sur l'enceinte. Elles sont cylindriques et leurs dimensions sont respectivement :

Chambre II : Longueur 59 mm, orifices de 2 mm de diamètre

Chambre III : Longueur 91 mm, orifices de 2 mm de diamètre

La longueur géométrique des chambres ne représente pas l'ensemble de la longueur réelle d'interaction entre la cible et la particule incidente ; la pression au niveau des orifices ne chute pas brutalement à la valeur de la pression du gaz résiduel dans l'enceinte. La répartition de la densité du gaz cible le long de l'axe à l'extérieur de la chambre a été étudiée par WARNECKE (5) ; elle dépend du diamètre des orifices et permet d'obtenir une expression approchée de la longueur réelle de la zone d'interaction.

$$L = \frac{\pi}{8} (r_1 + r_2) + L_g$$

où r_1 et r_2 représentent les rayons des orifices et L_g la longueur géométrique de la chambre de collision. Pour les chambres II et III utilisées, les dimensions réelles deviennent :

Chambre II $L = 92$ mm

Chambre III $L = 60$ mm

L'introduction de gaz se fait pour chaque chambre par l'intermédiaire d'un bouchon métallique vissé sur le corps de la chambre auquel se raccorde un tube d'amenée de gaz en verre.

Le schéma de principe complet de l'alimentation en gaz de ces chambres est représenté par la figure (I-4).

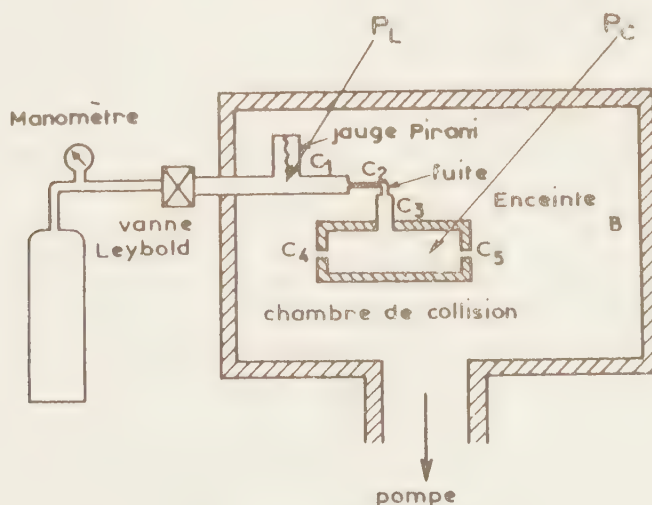


Fig. I-4 - Alimentation en gaz des chambres de collisions

Le gaz à introduire, provenant d'une bouteille métallique, se trouve en amont de la vanne (type Leybold) à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Il est détendu par l'intermédiaire de cette vanne dans la canalisation conduisant à la chambre de collision.

La pression est mesurée dans cette canalisation à l'aide d'une jauge à vide Pirani du type L.K.B (Modèle 3294 B) préalablement étalonnée à l'aide d'une jauge MacLeod. Les pressions utilisées dans les chambres de collisions sont comprises entre 10^{-4} et $3 \cdot 10^{-3}$ torr ; elles correspondent au début de l'échelle de l'appareil de mesure. Afin de travailler dans de meilleures conditions, nous avons été amenés à placer entre la jauge et la chambre, une fuite de conductance C_2 , qui permet d'obtenir des pressions P_c de l'ordre de 10^{-3} torr dans la chambre de collision pour une pression lue P_L de 10^{-2} torr, ce qui correspond tout à fait à la plage d'utilisation d'une jauge Pirani. Des mesures préliminaires (Annexe II) sont donc nécessaires pour relier la pression lue à la pression réelle P_c dans la chambre. Les résultats obtenus sont les suivants :

Chambre II (avec les gaz N_2 , H_2 , A_2) : $P_c = 0,160 P_L$
 Chambre III (avec les gaz N_2 , H_2 , A_2) : $P_c = 0,133 P_L$

I.224 - Résolution de l'appareil

Les sections efficaces d'atténuation de faisceaux d'ions ou de neutres à la traversée d'une cible gazeuse sont toujours, dans le domaine d'énergie 1000-2000 eV, la somme de plusieurs sections efficaces (neutralisation, dissociation, collision élastique). Ainsi la section efficace σ_2 d'atténuation d'un faisceau d'ions sera supérieure à la section efficace de neutralisation σ_n et dépendra, par l'intermédiaire de la section efficace σ_e de dispersion par collision élastique, de la résolution de l'appareil qui se définit comme étant la plus petite déviation angulaire α , que ce dernier permet de déceler.

La géométrie idéale qui permettrait de déterminer la résolution serait celle d'un système formé d'une zone de collision P, ponctuelle et d'un récepteur circulaire R de rayon r, placé à une distance d de P. On aurait avec précision $\tan \alpha = r/d$. En réalité et dans les cas les plus simples, la zone de collision est comprise entre deux plans parallèles et définie par les orifices de ces deux plans (Fig. I-5).

Si L est petit devant d, la définition précédente peut encore être utilisée en prenant P au centre de la zone de collision. Une difficulté apparaît dans ce cas en ce qui concerne la connaissance de la longueur efficace de la chambre de collision. Le calcul approché de la longueur équivalente des zones d'effusion au niveau des orifices (5) introduit une incertitude sur L d'autant plus grande que L est petit.

Dans notre cas particulier, le récepteur (fente objet du tube T_2) est rectangulaire et nous avons calculé une valeur de r égale à la moyenne de OB prise pour toutes les positions de B sur le pourtour de

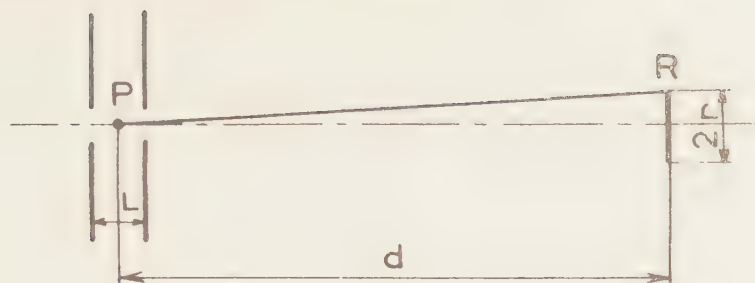
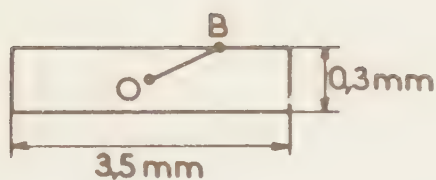


Fig. I-5 -



la fente (Fig. I-6)

$$\overline{OB} = 0,39 \text{ mm}$$

$$\text{D'autre part } d = 295 \text{ mm}$$

Fig. I-6 -

La résolution adoptée pour notre dispositif expérimental, dans le cas de la chambre III utilisée comme chambre de collision, est donc donnée par :

$$\text{tg} \alpha = \frac{0,39}{295} \rightarrow \underline{\alpha \sim 10^{-3} \text{ radians}}$$

I.3 - PRINCIPE DE MESURE DES INTENSITES DE FAISCEAUX IONIQUES ET NEUTRES

I.31 - Les différentes méthodes de mesure

I.311 - Collection des charges

L'utilisation d'une cage de Faraday et d'un galvanomètre permet la mesure des courants ioniques supérieurs à 10^{-9} ampères, celle d'une cage de Faraday associée à un électromètre à condensateur vibrant, la mesure des courants compris entre 10^{-8} et 10^{-14} ampères, si des précautions sont prises pour éviter, au niveau de la cage, les perturbations provoquées par l'émission d'électrons secondaires résultant de la collision ion-cage.

I.312 - Emission d'électrons secondaires

Le phénomène d'émission électronique secondaire produit par l'impact d'ions, de neutres ou d'électrons sur une surface métallique est utilisé dans les multiplicateurs à électrons. Ils sont constitués par une série d'électrodes (de 10 à 18 dynodes) métalliques (Fig. I-7), reliées par une chaîne de résistances permettant d'appliquer un potentiel négatif de quelques kilovolts au niveau de la première dynode (recevant la particule incidente) et de passer à un potentiel négatif de quelques centaines de volts au niveau de la dernière dynode ; le collecteur étant au potentiel zéro. La différence de potentiel entre étages est de l'ordre de 100 à 300 volts et la géométrie de l'ensemble est telle que les électrons émis par une dynode sont attirés et focalisés sur la dynode suivante où chacun émet à son tour un nombre d'électrons secondaires supérieur en moyenne à l'unité. Le pouvoir multiplicateur peut atteindre pour ces appareils des valeurs comprises entre 10^4 et 10^8 ; sa détermination nécessite toujours des étalonnages préalables.

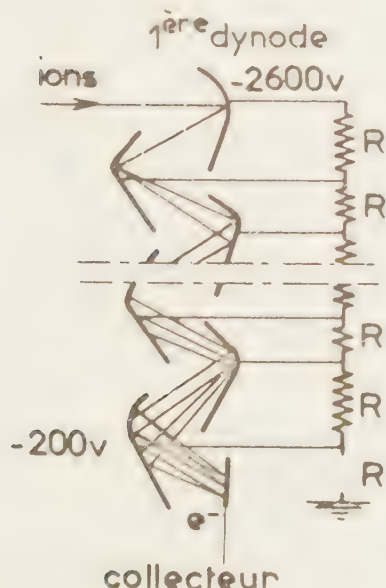


Fig. I-7 - Schéma de principe d'un multiplicateur à électrons

I.313 - Accommodation d'énergie

L'énergie cédée par une particule rapide entrant en collision avec une surface métallique provoque une augmentation de température de la cible, qu'un système de thermocouples permet de mesurer (6). Certaines géométries des détecteurs sont telles que toute l'énergie cinétique du projectile est dissipée sur la cible. De tels appareils (7) peuvent donc être étalonnés pour des faisceaux neutres d'énergie donnée à partir des faisceaux d'ions de même énergie. La limitation pour ce type de mesure, provient de la faible augmentation de température que l'on mesure (souvent inférieure à 1°C). Pour des particules ayant une énergie cinétique de l'ordre de 1000 eV, on ne peut mesurer des faisceaux dont le flux est inférieur à 10^9 particules.cm⁻².s⁻¹ (ou $1,6 \cdot 10^{-10}$ ampères.cm⁻² pour un faisceau d'ions simplement chargés).

I.314 - Comptage

Le comptage de particules de haute énergie se fait à l'aide de compteurs à ionisation. L'ion ou le neutre incident doivent traverser une membrane étanche avant de pénétrer dans une chambre contenant un gaz qui sera ionisé par collision ; les électrons produits sont ensuite attirés par une tension positive vers un électrode et au cours de leur trajet ionisent de nouvelles molécules de gaz, ce qui provoque une décharge. Cette technique est difficile à appliquer dans le cas d'ions ou de neutres de faible énergie ; la traversée de la membrane et le faible pouvoir ionisant étant les deux obstacles majeurs. Mc CLURE (8) a cependant réalisé un compteur de ce type pour étudier les produits de dissociation et de neutralisation des ions H₃⁺ et H₂⁺ dans un domaine d'énergie de 3 à 100 KeV.

COLLINS (9) en 1954 a utilisé pour la première fois un multiplicateur à électrons pour réaliser des opérations de comptage. Les phénomènes d'émission électronique secondaire sont en effet extrêmement rapides (10⁻¹¹s) (10). Ainsi, compte tenu des temps de transit dans le multiplicateur et du nombre d'étages de ce dernier, on admet que le collecteur reçoit un paquet d'électrons dans la nanoseconde suivant l'impact de la particule incidente sur la première dynode. Le courant électronique moyen de sortie du multiplicateur est donc composé d'un grand nombre d'impulsions, distinctes les unes des autres tant que l'intensité du faisceau incident n'est pas trop élevée. Il est donc possible, après transformation de ces paquets de 10⁴ à 10⁷ électrons en impulsions de potentiel et après amplification, de les compter et de les classer en amplitude à l'aide d'un analyseur multicanaux. Nous avons utilisé un multiplicateur à électrons pour nos mesures d'intensité de faisceaux neutres et ioniques, nous l'avons couplé à un analyseur multicanaux pour l'étalonner par une méthode de comptage pour les faisceaux neutres.

I.32 - Méthode de comptage utilisant un multiplicateur à électrons et un analyseur multicanaux

La technique de comptage n'est nécessaire avec un multiplicateur à électrons que pour les mesures d'intensités très faibles (quelques ions

par seconde) qui conduisent à des courants moyens de sortie fluctuants et pour les particules neutres pour lesquelles elle peut être une technique d'étalonnage. L'étalonnage direct par mesure d'un courant incident sur la première dynode et du courant multiplié correspondant, n'est possible en effet que pour des faisceaux d'ions mesurables sans amplification.

I.321 - Gain et efficacité d'un multiplicateur à électrons

Soient :

- N : l'intensité en particules par seconde du faisceau ionique ou neutre incident,
- I : l'intensité en électrons par seconde du courant moyen de sortie,
- M : le nombre d'impulsions sortant du multiplicateur par seconde.

Le gain est défini par le rapport :

$$G = \frac{I}{N} \quad \text{ou par} \quad \boxed{G = \alpha \beta^p} \quad (1-1)$$

avec

- α : le coefficient d'émission secondaire de la première dynode (électrons émis par particule incidente)
- β : le coefficient d'émission secondaire des autres dynodes (électrons émis par électron incident)
- p : le nombre d'étages du multiplicateur

L'efficacité est définie par le rapport :

$$E = \frac{M}{N}$$

elle peut être inférieure à l'unité, si une fraction des particules incidentes ne produit pas d'impulsion au niveau de la dernière dynode, ce qui est en particulier le cas quand aucun électron n'est émis à partir de la première.

L'expression $G = \alpha \beta^p$ montre que le gain d'un multiplicateur est fonction des deux paramètres α et β . Si pour des conditions de fonctionnement fixées, le paramètre β est une constante du multiplicateur, α au contraire pourra dépendre à priori de la nature et de l'énergie de la particule incidente ; il en sera donc ainsi de G. La mesure ou la comparaison de deux faisceaux nécessite donc des étalonnages préalables. Aussi dès 1941, on a pensé (11) que le comptage des impulsions sortant d'un multiplicateur permettait, dans le cas favorable d'une efficacité égale à l'unité, d'obtenir directement N.

Des études théoriques, des multiplicateurs associés à un système de comptage, ont été faites récemment dans le cas des photomultiplicateurs

pour lesquels toutes les dynodes sont soumises à l'impact d'électrons (12) et dans le cas des multiplicateurs utilisés en spectrométrie de masse pour lesquels les deux coefficients d'émission secondaire α et β déjà définis interviennent (12). Ces auteurs font l'hypothèse fondamentale qu'à chaque étage l'émission d'électrons secondaires se fait en suivant la loi de Poisson.

- Au niveau de la première dynode, la probabilité pour que k électrons soient émis par un impact est donnée par :

$$P_k = \frac{e^{-\alpha} \alpha^k}{k!}$$

- Sur les autres dynodes ;

$$P_k = \frac{e^{-\beta} \beta^k}{k!}$$

Compte tenu de cette hypothèse, l'efficacité du multiplicateur peut comme G s'exprimer en fonction des deux coefficients α et β .

$$E = 1 - P_{\text{zéro}}$$

$P_{\text{zéro}}$ étant la probabilité pour qu'une particule incidente frappant la première dynode, aucun électron ne soit émis par la dernière. DIETZ (13) donne l'expression de $P_{\text{zéro}}$ sous la forme :

$$P_{\text{zéro}} = \exp \left[\alpha(-1 + \exp \{ \beta(-1 + \dots + \exp[\beta]) \}) \right] \quad (1-2)$$

qui montre que l'efficacité du multiplicateur ne pourra être égale à l'unité que si $P_{\text{zéro}}$ est petit soit α et β grands. Les applications numériques faites par DIETZ pour des valeurs de α et β de 12 et 2,7 respectivement et pour 5 étages, conduisent à $P_{\text{zéro}} = 1,69 \cdot 10^{-4}$. L'importance du premier étage est déterminante et l'ordre de grandeur de $P_{\text{zéro}}$ est donnée par $P_0 = e^{-\alpha} = 0,61 \cdot 10^{-4}$.

Aux énergies que nous utilisons, les coefficients d'émissions secondaires pour la première dynode sont de l'ordre de 1,5 à 2,5 (I-42 et I-43) et pour de telles valeurs $P_{\text{zéro}}$ n'est plus négligeable en particulier les deux valeurs correspondantes du terme principal $P_0 = e^{-\alpha}$ sont respectivement 0,22 et 0,018.

I.322 - Efficacité de l'ensemble multiplicateur - Système de comptage

Une partie des particules incidentes ne pourra être comptée car $E < 1$; d'autre part, le système de comptage, constitué par un analyseur multicanaux précédé d'un système capacitif transformant les paquets d'électrons en impulsions de potentiels présente un seuil de détection et toutes les impulsions inférieures à ce seuil ne seront pas comptées non plus. L'efficacité de l'ensemble du système multiplicateur-

compteur E_t est donc égale au produit de l'efficacité du multiplicateur E par l'efficacité du compteur E_c .

$$E_t = E_c \times E$$

L'expérience montre qu'il est possible dans le cas général de trouver des conditions de fonctionnement telles que E_c soit égal à l'unité en particulier en utilisant une forte tension interdynode et une forte amplification des impulsions.

I.323 - Principe de la détermination du coefficient d'émission secondaire (neutre-dynode) α_n

Dans les deux expressions $G = I/N$ et $E = M/N$, affectons de l'indice i les grandeurs G , I , M , N quand elles sont relatives à un faisceau d'ions incidents et de l'indice n ces mêmes grandeurs pour un faisceau neutre.

$$\frac{E_i}{G_i} = \frac{M_i}{I_i} \quad \text{et} \quad \frac{E_n}{G_n} = \frac{M_n}{I_n}$$

La détermination de α_n est basée sur l'exploitation des résultats de l'expérience suivante.

Soient un faisceau neutre d'intensité N_n et un faisceau d'ions d'intensité N_i produisant un même courant de sortie du multiplicateur ; $I_i = I_n$. Dans ces conditions les mesures de comptage conduisent à $M_n = h \times M_i$ (la même intensité de sortie n'est pas obtenue a priori pour un même nombre d'impulsions par seconde).

Il vient :

$$\frac{E_n}{G_n} = \frac{h \times M_i}{I_i} = h \frac{E_i}{G_i} \quad (1-3)$$

Soient α_i et α_n les coefficients d'émission secondaire des ions et des neutres considérés, sur la première dynode et β le coefficient d'émission secondaire des autres dynodes sous l'impact des électrons.

En utilisant la relation (1-1) et la relation (1-2) mise sous la forme $P_{z\text{éro}} = \exp[\alpha\{-1+f(\beta)\}]$, il vient en remplaçant E et G par leurs valeurs dans (1-3) :

$$\frac{1 - \exp[\alpha_n\{-1+f(\beta)\}]}{\alpha_n \beta^p} = h \times \frac{1 - \exp[-\alpha_i\{-1+f(\beta)\}]}{\alpha_i \beta^p} \quad (1-4)$$

$$\text{D'autre part} \quad G_i = \alpha_i \beta^p \quad (1-5)$$

.../...

Les grandeurs mesurables expérimentalement sont :

G_i , qui est le rapport entre le courant de sortie du multiplicateur et le courant d'ions arrivant sur la première dynode

α_i , nombre d'électrons émis par ions incident arrivant sur la première dynode

h , défini par la relation (4-3) et la condition $I_i = I_n$ réalisable expérimentalement.

Au contraire α_n ne peut être déterminé directement puisqu'on ne connaît pas l'intensité des faisceaux neutres.

Ainsi, les mesures de α_i et G_i permettent d'obtenir β par (1-5) donc $1-f(\beta)$; la connaissance de h permet de connaître la valeur K du deuxième membre de (1-4).

Il reste donc à résoudre en α_n l'équation :

$$1 - \exp[\alpha_n \{1 - f(\beta)\}] = K \alpha_n \beta^p$$

ce qui peut être fait de façon graphique.

Comme d'autre part $G_n = \alpha_n \beta^p$, l'obtention du gain G_n pour un neutre donné ainsi que celle du rapport $G_n/G_i = \alpha_n/\alpha_i$, apparaissent comme conséquences pratiques de la détermination de α_n et permettent la mesure de l'intensité absolue d'un faisceau neutre ainsi que la comparaison entre les intensités d'un faisceau neutre et d'un faisceau ionique.

I.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Détermination du gain d'un multiplicateur pour des faisceaux d'ions et pour des faisceaux de neutres

Les résultats expérimentaux ont été obtenus à l'aide d'un multiplicateur du type Veeco GA₄ à 13 dynodes, associé à un analyseur multicanaux du type Intertechnique SA-43.

I.41 - Conditions opératoires

L'analyseur multicanaux utilisé permet de compter et de classer en amplitude des impulsions de potentiel dont le temps de montée est supérieur ou égal à 20 μ s et dont l'amplitude est supérieure à 20 mV. Nous avons donc fait précéder l'analyseur d'un système de mise en forme des impulsions et amplificateur de gain (Fig. I-8) constitué essentiellement par les deux amplificateurs A et B d'un tiroir Tektronix type O. Il fallait en effet augmenter le temps de montée des impulsions qui n'est que de l'ordre de la nanoseconde à la sortie du multiplicateur, et les amplifier.

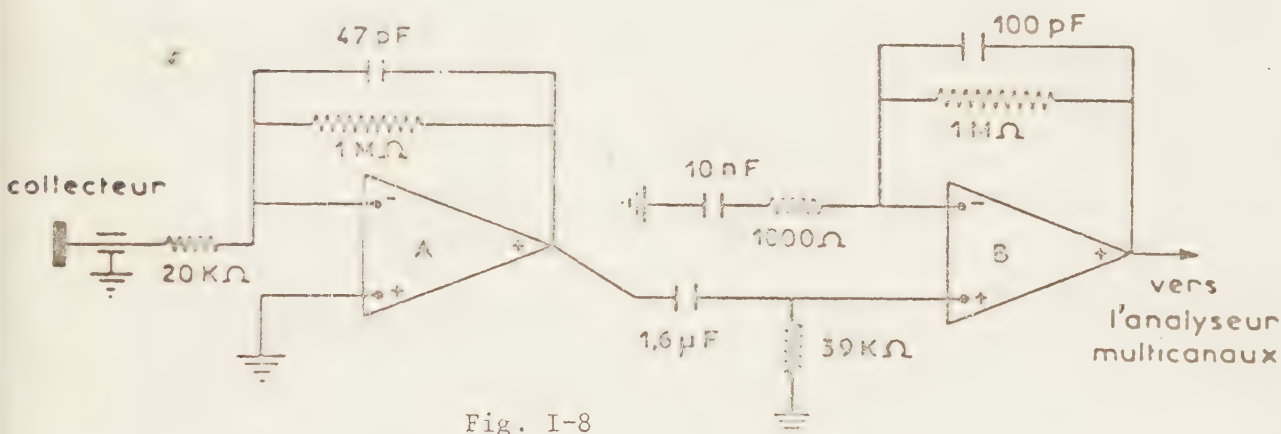


Fig. I-8

L'amplification peut avoir lieu avant la transformation en potentiel par l'intermédiaire du multiplicateur lui-même, en augmentant le potentiel interdynodes. Nous avons déterminé le potentiel V qu'il est nécessaire d'appliquer à l'ensemble du multiplicateur pour obtenir une efficacité de comptage E_c égale à l'unité. La figure (I-9) représente en fonction de V , pour des faisceaux d'ions H_2O^+ et de neutres obtenus par échange de charge à partir de H_2O^+ , le nombre d'impulsions comptées par seconde pour des faisceaux d'intensité constante. On remarque pour les ions que $E_c = 1$ à partir de 2500 volts et pour les neutres $E_c = 1$ à partir de 2600 volts, potentiel d'utilisation que nous avons choisi pour effectuer l'étalonnage du multiplicateur pour les faisceaux neutres. Dans ces conditions, les impulsions reçues ont un temps de montée de 30 μ s et leur amplitude moyenne est voisine de 100 mV. Nous avons d'autre part vérifié que le nombre d'impulsions comptées était proportionnel au courant

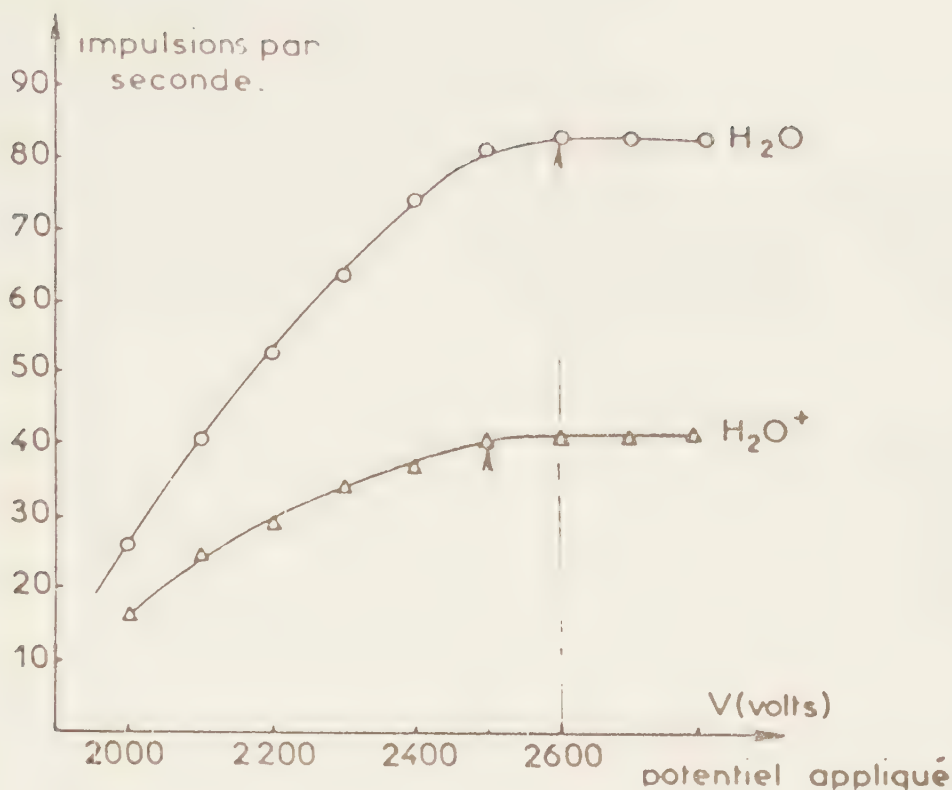


Fig. I-9 - Nombre d'impulsions comptées, en fonction du potentiel appliqué au multiplicateur

moyen de sortie du multiplicateur dans le domaine de 10 à 1000 impulsions par seconde. Le bruit de fond obtenu est inférieur à 1 impulsion par seconde.

I.42 - Mesure sur les ions - Détermination de α_i , G_i , β

La première dynode du multiplicateur peut être isolée et utilisée comme collecteur. On pourra ainsi mesurer les courants :

I_1 - Le courant ionique quand le voisinage de la première dynode est placé à un potentiel légèrement négatif (-20 volts) ce qui élimine les perturbations dues à l'émission d'électrons secondaires.

I_2 - Le courant mesuré quand le reste du multiplicateur toujours isolé de la première dynode est porté à son potentiel de fonctionnement (200 V entre dynodes), ce qui est une mesure de la somme du courant ionique et du courant électronique secondaire.

Dans ces conditions :

$$\alpha_i = \frac{I_2 - I_1}{I_1}$$

.../...

Le tableau I-1 rassemble les résultats obtenus pour divers ions dont l'énergie est égale à 2600 eV, soit à l'énergie minimale que les ions peuvent avoir quand le multiplicateur est en fonctionnement à 2600 volts. Lorsqu'une énergie comprise entre 100 et 2000 eV est imprimée aux ions par la source ionique, au niveau du collecteur, l'énergie réelle des ions est comprise entre 2700 et 4700 V. Dans ce domaine, nous avons pu vérifier que les distributions en amplitude du type de la figure (I-11) étaient superposables quel que soit l'ion considéré (dérivé de CH_4 , H_2O et NH_3) et quelle que soit son énergie initiale, ce qui indique qu'entre 2700 et 4700 eV, le coefficient α_i est le même pour tous les ions considérés et égal à la valeur moyenne du tableau I-1.

	α_i
OH_2^+	2,5 $\pm$ 5 %
NH_3^+	2,6 -
NH^+	2,4 -
CH_3^+	2,4 -
C^+	2,5 -

Tableau I-1 - Coefficient d'émission secondaire α_i (ions-première dynode) à 2600 eV

soit

$$\alpha_i = 2,5$$

Ce résultat se trouvera confirmé par les mesures de G_i .

La mesure du courant I_1 sur la première dynode et du courant I_3 sur le collecteur du multiplicateur quand ce dernier est en fonctionnement normal à 2600 volts, permet de déterminer le gain $G_i = I_3/I_1$ pour les ions. Les mesures ont été faites avec les ions dérivés de NH_3 , H_2O et CH_4 . On trouve, avec des écarts inférieurs à 4 % entre les différents ions pris à des énergies réelles comprises entre 2700 et 4700 eV :

$$G_i = 1,9 \cdot 10^5 \quad (2600 \text{ V})$$

$$\text{D'autre part } G_i = \alpha_i \beta^p \quad \text{avec } \alpha_i = 2,5 \text{ et } p = 12$$

d'où

$$\beta = 2,5(5)$$

I.43 - Mesure sur les neutres - Détermination du coefficient d'émission secondaire α_n (neutre-dynode)

Comme nous l'exposons dans la section I-323, nous avons mesuré expérimentalement le rapport h entre les grandeurs M_n et M_i qui représentent le nombre d'impulsions sortant du multiplicateur quand ce dernier

est soumis à l'impact d'un faisceau neutre puis d'un faisceau d'ions tel que les courants moyens de sorties I_i et I_n soient égaux.

La figure (I-10) montre les résultats bruts, c'est à dire à une énergie donnée et pour une particule incidente donnée, le nombre d'impulsions comptées par seconde quand le courant moyen de sortie du multiplicateur a une valeur arbitraire mais constante pour toutes les particules. Les énergies indiquées sur cette figure sont celles imprimées aux particules par la source ionique. En réalité les ions arrivant sur le multiplicateur possèdent toujours une énergie supérieure de 2600 eV à celle des neutres pour lesquels on admet une énergie égale à celle des ions sortant de la source (nous justifions cette hypothèse dans la partie III).

Nous remarquons, qu'à la précision de nos mesures ($\pm 5\%$), le nombre d'impulsions comptées est le même quels que soient l'ion et son énergie, qu'à une même énergie les neutres se comportent de façon identique, mais qu'une différence existe entre ions et neutres et que cette différence est d'autant plus grande que l'énergie des particules est faible.

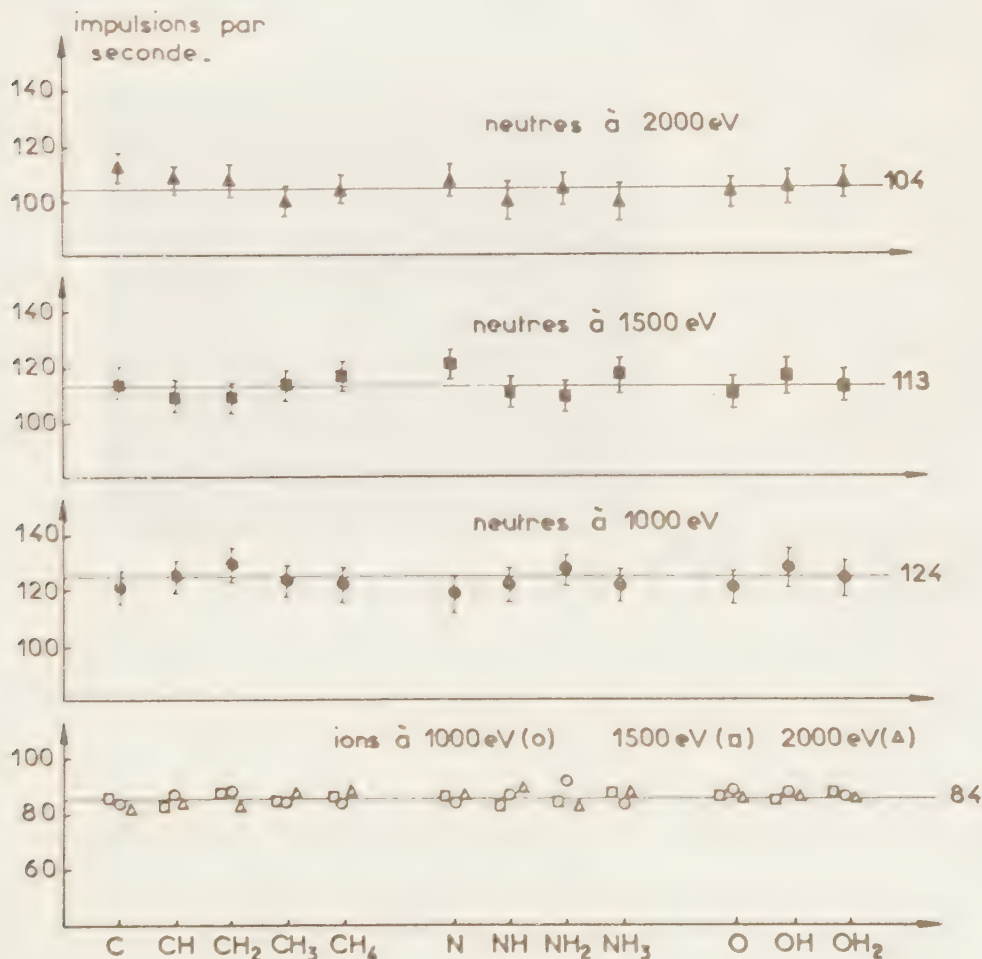


Fig. I-10 - Nombre d'impulsions comptées par seconde pour obtenir un courant de sortie du multiplicateur arbitraire mais constant (Tension appliquée 2600 volts).

Nous pouvons donc déterminer à chacune des énergies 1000, 1500 et 2000 eV un rapport $h = M_n/M_i$ identique pour tous les neutres.

Energie fournie par la source	h
1000 eV	1,5
1500 eV	1,3
2000 eV	1,2

Les valeurs de h sont supérieures à l'unité, ainsi pour obtenir un même courant moyen de sortie du multiplicateur, il est nécessaire de compter d'avantage d'impulsions pour les neutres que pour les ions, ce qui indique qu'en valeur moyenne les impulsions pour les neutres sont plus faibles que pour les ions. Le résultat est confirmé par la comparaison des distributions en amplitude obtenue pour les ions et pour les neutres (Fig. I-11).

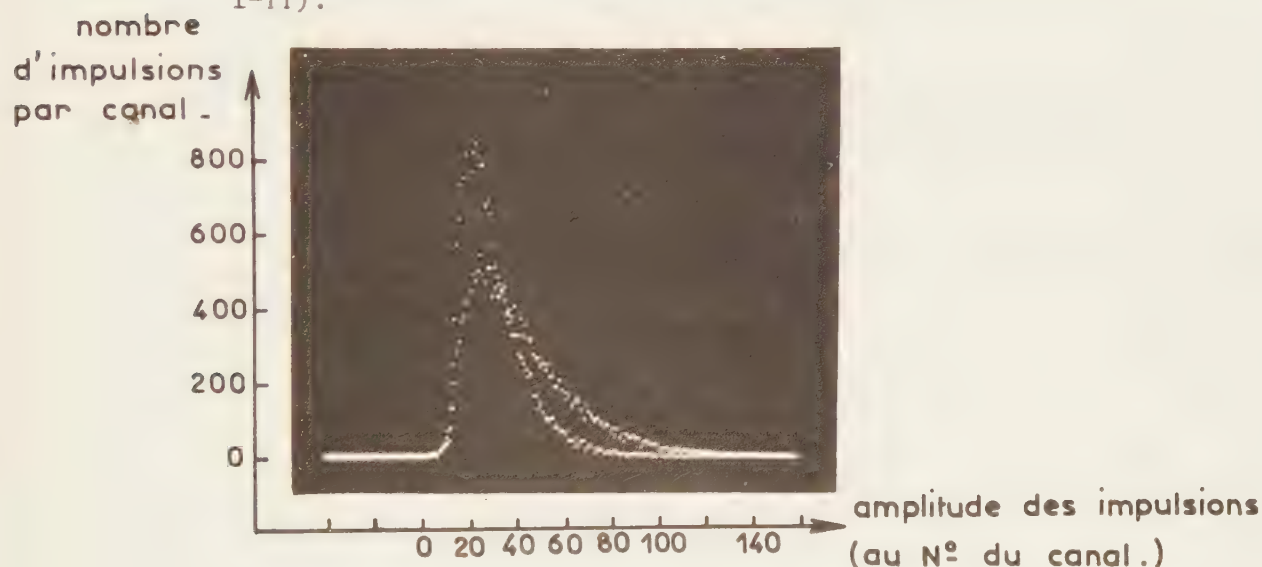


Fig. I-11 - Distribution en amplitude des impulsions obtenues avec un faisceau d'ions H_2O^+ (distribution la plus large) et un faisceau de neutres H_2O à 1000 eV (2000 impulsions par distribution)

L'équation (1-4) dans laquelle h , α_i , β , p sont connus permet d'obtenir par résolution graphique les trois valeurs de α_n .

Energie fournie par la source	α_n
1000 eV	1,3
1500 eV	1,6
2000 eV	1,85

La figure I-12 représentant les distributions en amplitude obtenues pour un même faisceau neutre, (obtenu par échange de charge à partir de H_2O^+ , à deux énergies différentes : 1000 eV (spectre étroit), 2000 eV (spectre le plus large), confirme la croissance de α_n avec l'énergie cinétique entre 1000 et 2000 eV.

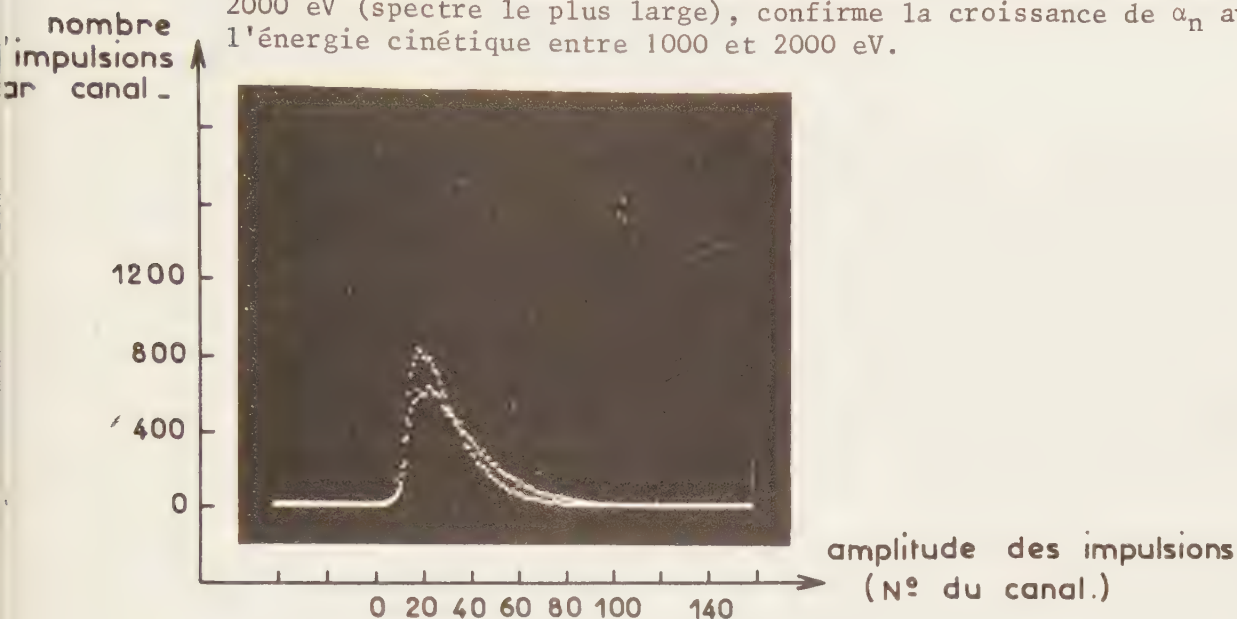


Fig. I-12 - Distribution en amplitude des impulsions obtenues avec un faisceau de neutres H_2O à 1000 eV (distribution étroite) et 2000 eV (distribution large) (2000 impulsions par distribution)

Les trois valeurs de α_n permettent d'obtenir les trois rapports $G_n/G_i = \alpha_n/\alpha_i$ résultats de l'étalonnage pour une tension de 2600 volts appliquée au multiplicateur.

Energie fournie par la source	$\frac{G_n}{G_i}$	G_i	G_n
1000 eV	0,5	$1,9 \cdot 10^5$	$0,95 \cdot 10^5$
1500 eV	0,65	-	$1,25 \cdot 10^5$
2000 eV	0,75	-	$1,45 \cdot 10^5$

Ainsi à 1000 eV, le gain pour les neutres est la moitié du gain pour les ions et il faudra tenir compte de ces coefficients dans les mesures comparatives d'intensité entre ions et neutres en particulier pour les mesures de sections efficaces de formation de neutres par neutralisation d'ions (section II-5).

La différence de gain entre neutres et ions ne dépend que de la différence entre les coefficients α_n et α_i . D'autre part α_n ne dépend pas de la tension appliquée au multiplicateur, α_i n'en dépend pas non plus

tant que l'énergie de l'ion au niveau de la première dynode est supérieure à 2600 eV (I-42). L'énergie minimale appliquée aux ions sortant de la source étant 1000 eV dans nos conditions de mesures de section efficace de formation de neutres, l'étalonnage fait pour une tension de 2600 V sur le multiplicateur est donc utilisable dans la zone de tension 1600-2600 volts.

Les résultats obtenus sont spécifiques du multiplicateur utilisé. Cependant, les mesures faites par BERRY (14) sur les coefficients d'émission secondaire, α , d'ions A^+ , N_2^+ , et de neutres A, N_2 entre 0,5 et 4 KeV sur une surface de tantale, puis celles de AMME (15) pour les ions A^+ et les neutres A sur une surface d'or, montrent que les coefficients d'émission secondaire pour les ions et les neutres suivent des lois semblables en fonction de l'énergie cinétique et ont des valeurs très voisines. Ces résultats obtenus aussi par UTTERBACK (16) pour N_2^+ et N_2 sur l'or expliqueraient la différence que nous observons entre α_i et α_n , qui serait due essentiellement à la différence d'énergie cinétique entre ions et neutres, produite par la post-accélération des ions à leur arrivée sur la première dynode du multiplicateur.

Nous avons montré que nous obtenions pour α_i des valeurs identiques quel que soit l'ion considéré, obtenu à partir de CH_4 , H_2 ou NH_3 , et pour α_n à une énergie donnée les mêmes valeurs quel que soit le neutre.

Les très nombreux résultats concernant les ions montrent que le coefficient d'émission secondaire est fonction de nombreux paramètres, la nature de la surface, sa température, son état de propreté, l'énergie de l'ion incident. Les résultats concernant l'influence de la nature de l'ion incident divergent suivant les auteurs.

Ainsi les mesures de HEABA (17) faites avec des gaz rares sur du Nickel, celles de CHENEY (17) faites avec des alcalins sur l'aluminium, à des énergies voisines de 1000 eV, montrent que le coefficient d'émission secondaire décroît avec la masse de l'ion incident, la différence étant de l'ordre de 100 % pour Li^+ et K^+ à 600 eV.

Les mesures de BERRY (14) montrent aussi qu'entre A^+ , N_2^+ et He^+ les valeurs de α ne diffèrent pas de plus de 15 % et celles de COLLINS (9) montrent que pour des ions de la série des alcalins et l'uranium, sur une surface en alliage, Cu-Be 2 %, les coefficients d'émission secondaire sont égaux à 7 % près et ne varient pas sensiblement quand on passe de 2000 à 4000 eV d'énergie. Ces résultats différents peuvent être dus partiellement à des conditions opératoires différentes, mais surtout à notre avis, à la surface elle-même.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. PENTENERO - 7 th, International Symposium on Free Radicals,
Padua, 1965
- 2 R. LAVERTU - Thèse, Université de Nancy, 1966
- 3 R. LAVERTU, M. CATTE, A. PENTENERO et P. LE GOFF - C.R. Acad. Sc.
Paris, 263, 1099, 1966
- 4 A.T. FINKELSTEIN - Rev. Sc. Instr., 11, 94, 1940
- 5 R.J. WARNECKE, G. VINCENT, R. MASIC - Ann. de Radioélectricité, 21,
71, 1966
- 6 S.K. ALLISON, J. CUEVAS, M. GARCIA MUNOZ - Rev. Sc. Instr., 31, 1193,
1960
- 7 F.M. DEVIENNE - J. Heat Mass Transfer, 10, 1109, 1967
- 8 G.W. Mc CLURE - Phys. Rev., 130, 1852, 1963
- 9 F.A. WHITE and T.L. COLLINS - Appl. Spectry, n° 1, 17, 1954
- 10 J. SURUGUE - Technique générale du Laboratoire de Physique, vol. 2,
édition 2, C.N.R.S., 1962
- 11 Z. BAY - Rev. Sc. Instr., 12, 127, 1941
- 12 F.T. LOMBARD and F. MARTIN - Rev. Sc. Instr., 32, 200, 1961
- 13 L.A. DIETZ - Rev. Sci. Instr., 36, 1763, 1965
- 14 H.W. BERRY - J. Chem. Phys.
- 15 P.O. HANGSJAA, J.F. Mc ILWAIN and R.C. AMME - J. Chem. Phys., 48,
527, 1968
- 16 N.G. UTTERBACK and G.N. MILLER - Rev. Sc. Instr., 32, 1101, 1961
- 17 H.S.W. MASSEY, E.N.S. BURHOP - Electronic and ionic Impact Phenomena,
Oxford, Clarendon Press, 1952

DEUXIEME PARTIE

ANALYSE QUALITATIVE DES FAISCEAUX NEUTRES - MESURES DES SECTIONS EFFICACES DE COLLISION - DISSOCIATION DANS LES CHAMBRES DE COLLISION

II.1 - GENERALITES SUR LES COLLISIONS

II.2 - TECHNIQUES D'ETUDE DES REACTIONS D'ECHANGE DE CHARGE

II.3 - ANALYSE QUALITATIVE DES IONS FORMES PAR REIONISATION DU FAISCEAU DE NEUTRES. MISE EN EVIDENCE DES RADICAUX LIBRES FORMES PAR ECHAN- GE DE CHARGE

- II.31 - Faisceau mêlé d'ions incidents
- II.32 - Faisceaux purs d'ions incidents

II.4 - PRINCIPE DE MESURE DES SECTIONS EFFICACES

- II.41 - Définitions
- II.42 - Résultats généraux concernant les variations des sections efficaces en fonction de l'énergie des projectiles
- II.43 - Principe de mesure des sections efficaces

II.5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES SECTIONS EFFICACES ET LA DISSOCIA- TION DANS LES CHAMBRES DE COLLISION

- II.51 - Sections efficaces de formation de neutres par échange de charge
- II.52 - Sections efficaces de dissociation d'ions en ions plus légers, par collision dans N_2
- II.53 - Sections efficaces d'atténuation d'ions moléculaires à la traversée d'une cible gazeuse
- II.54 - Sections efficaces d'atténuation de neutres moléculaires à la traversée d'une cible gazeuse
- II.55 - Spectre de réionisation des faisceaux neutres

II.1 - GENERALITES SUR LES COLLISIONS

Ce chapitre est un rappel des phénomènes que l'on observe lors de la traversée d'une cible gazeuse par un faisceau rapide de particules ionisées ou neutres.

II.11 - Différents types de collisions

On distingue deux grands types d'interactions entre une particule AB neutre ou ionisée possédant une énergie cinétique E_c et une molécule ou un atome M en phase gazeuse.

II.111 - Collisions élastiques

La collision entre AB et M est dite élastique, quand il n'y a pas modification de l'énergie interne des deux particules. Le seul résultat de la collision est une modification des trajectoires, en particulier une divergence du faisceau rapide. Ce type de collision est un des éléments qui contribuent à l'atténuation d'un faisceau traversant une cible gazeuse mais des mesures isolées d'atténuation ne permettent pas dans la majorité des cas, de tirer des renseignements importants car d'autres types de collisions interviennent aussi. C'est une étude des spectres de diffraction angulaire qui peut conduire à des conclusions concernant les potentiels d'interaction entre cible et projectile. Ce type de collision couvre l'ensemble des domaines d'énergie (1,2,4).

II-112 - Collisions inélastiques

A l'opposé, la collision de type inélastique fait intervenir des modifications dans l'énergie interne des particules. Ces modifications peuvent se traduire par :

- l'apparition de liaisons nouvelles
- l'apparition d'états excités
- l'ionisation, la dissociation, la neutralisation des particules

Nous avons représenté sur l'organigramme II-1 les divers types de collisions qui peuvent se produire dans le cadre de notre appareillage, entre électrons et neutres, ions et neutres et neutres et neutres.

Parmi toutes ces réactions, seules les réactions ion-molécule (dans la chambre I), qui conduisent à l'apparition de nouvelles liaisons, ont lieu dans un domaine d'énergie restreint (de 0 à quelques dizaines d'électrons-volts). Les autres réactions se rencontrent dans des domaines beaucoup plus étendus, de 0 eV jusqu'aux très hautes énergies, supérieures à 10^6 eV, pour faire place ensuite aux réactions de type nucléaire.

L'organigramme II-1 est une image simplifiée de la réalité, dans la mesure où l'on a admis implicitement qu'une seule colli-

sion se produisait dans chacune des chambres II et III. Ainsi, à pression élevée, chacune des réactions de la chambre II peut être suivie dans la même chambre par une réaction du type de celles de la chambre III. Cet organigramme permet cependant de remarquer, qu'à partir d'un ion pur AB^+ admis dans la chambre II, on peut obtenir à la sortie de celle-ci un mélange de neutres rapides, $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{A}$, $\overrightarrow{B}$, que seule la réionisation dans la chambre III d'un neutre AB pourra expliquer la présence d'ions AB^+ dans le spectre obtenu au niveau du tube déviateur T_2 et que les ions A^+ reçus, pourront par exemple, provenir de la réionisation de AB ou de celle de A.

II.2 - TECHNIQUES D'ETUDE DES REACTIONS D'ECHANGE DE CHARGE

Un nombre considérable d'études expérimentales et théoriques ont été publiées sur les réactions d'échange de charge qui se produisent lors de la traversée d'une cible gazeuse par un faisceau d'ions rapides. Les ouvrages à caractère général publiés par MALLAT et BURROPS (1), BASTED (2), FORD (3), LIND (4), RAPP et FENICHA (5), sont une synthèse des multiples travaux faits à ce sujet.

Nous ne présentons dans ce chapitre qu'un résumé des techniques d'étude des processus d'échange de charge.

II.21 - Principes des méthodes d'étude

Les réactions d'échange de charge sont le plus souvent étudiées à partir d'un faisceau d'ions, d'espèce donnée, accélérés électrostatiquement et traversant une cible gazeuse. La méthode dite des faisceaux croisés faisant intervenir un faisceau neutre et un faisceau d'ions, est utilisée plus rarement (6).

Après la réaction d'échange de charge, quatre types de particules peuvent être l'objet d'études :

- * - les ions lents formés dans la cible gazeuse
- les photons émis par désexcitation des ions ou des neutres
- les ions primaires n'ayant pas subi de collision
- les particules neutres rapides produites dans la réaction de neutralisation.

II.211 - Etude des ions lents formés dans la cible gazeuse

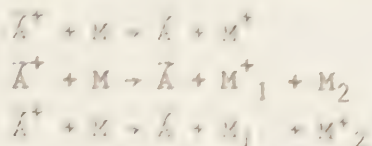
II-2111 - Collection des charges

Les deux armatures d'un condensateur plan sont placées à l'intérieur de la chambre de collision. Le faible champ électrique créé entre les armatures, perpendiculairement à l'axe longitudinal de la chambre, permet de collecter les ions lents formés par échange de charge sans perturber sensiblement la trajectoire des ions primaires. Une telle technique a été utilisée pour la première fois par GOLDMANN (7) puis reprise par de nombreux auteurs (8,9,10,11). Cette méthode n'est pas spécifique de l'étude des réactions d'échange de charge ; UTTERBACK (12) l'utilise aussi pour mesurer les intensités d'ions lents produits dans des collisions neutre-neutre et BERRY (13) pour mesurer les intensités d'électrons émis dans des collisions ionisantes neutre-neutre. La connaissance des courants I_p et I_l d'ions incidents et d'ions lents produits, ainsi que celle de l , (la longueur de la chambre de collision en cm) et de n , (la densité moléculaire dans la chambre en particules par cm^3), permet de déterminer une section efficace (en cm^2) σ d'apparition d'ions lents en utilisant pour les faibles pressions, la relation :

$$I_l = I_p \sigma n l \quad (2-1)$$

.../...

La section ainsi définie, est aussi la section efficace globale d'échange de charge quand, plusieurs processus de production d'ions lents, peuvent intervenir ; par exemple :



La méthode de collection des charges ne permet pas de faire la distinction entre les trois types de réaction et une technique faisant appel à la spectrométrie de masse a été utilisée pour étudier les processus de neutralisation entraînant la dissociation des molécules de la cible.

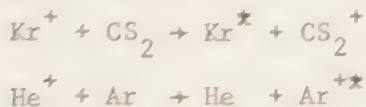
II-2112 - Analyse par spectrométrie de masse

Les ions lents produits peuvent être accélérés et séparés ensuite par spectrométrie de masse. Cette technique a été utilisée en outre par LINDHOLM (14), ABBE (15) avec une extraction perpendiculaire à la direction des ions incidents et une séparation magnétique des ions. HOMER (16,17) utilise un spectromètre à temps de vol, GIESE et MAIER (18), un spectromètre de masse tétrapolaire et une extraction des ions lents parallèle à la trajectoire des ions primaires. Le spectromètre de masse utilisé par FEDORENKO et AFROSIMOV (19) est orientable, il permet d'analyser les ions lents émis dans une direction (l'accélération de ces ions ne se faisant qu'après pénétration dans le tube du spectromètre). De tels dispositifs expérimentaux sont appelés spectromètre de masse à deux étages quand le faisceau d'ions incidents est déjà obtenu par séparation magnétique du mélange d'ions sortant de la source ionique.

II-212 - Échange de charge et émission de photons

On admet généralement, que lors d'une réaction de transfert de charge entre une particule incidente dont le potentiel d'ionisation est supérieur d'une grandeur ΔE au potentiel d'ionisation de la cible, l'excès d'énergie ΔE peut être converti en énergie d'excitation pour l'une ou l'autre des particules.

Des réactions d'échange de charge telles que :



ont été étudiées respectivement par MAUGH (20) et SALOP (21). La méthode consiste ici à analyser les radiations lumineuses émises par retour à l'état fondamental de la particule excitée, ce qui permettra de déterminer les niveaux d'excitation atteints et les sections efficaces correspondantes.

.../...

II.213 - Rôle des ions primaires survenant de la mesure de collision

La séparation par spectrométrie de masse des ions sortant de la chambre de collision permet de suivre la dépendance de l'intensité du faisceau incident quand la pression croît dans la chambre de collision. La section efficace qui peut être déduite de ces mesures est une section totale d'extinction du faisceau (chapitre II-431). Cette technique n'est pas une méthode directe d'étude du phénomène d'échange de charge ; comme nous l'avons vu au chapitre II-13, et comme l'ont déjà montré SIMONS (22, 23), JACOB (24), la section efficace ainsi mesurée peut être très différente de la section efficace d'échange de charge. Les phénomènes de diffusion par collision élastique et de dissémination d'ions par collision peuvent intervenir pour une part importante dans l'atténuation des faisceaux.

II.214 - Rôle des électrons résultant par échange de charge

Nous avons décrit dans la première partie, les trois grandes techniques expérimentales qui permettent de détecter et de mesurer l'intensité d'un faisceau neutre produit par échange de charge.

- Méthode électrostatique successive
- Mesure de l'énergie sur une cible
- Comptage des particules

Nous n'insistons dans cette section que les techniques se rapportant à l'analyse des particules neutres produites à partir d'ions polycycliques.

II-2141 - Comptage

Le comptage des particules peut devenir une méthode d'analyse quantitative quand les différents constituants du faisceau neutre réagissent de façon très différente sur le compteur. Ainsi, chaque atome d'hydrogène d'un faisceau neutre produit par neutralisation d'ions H_2^+ , possède une énergie cinétique égale à la moitié de celle des molécules d'hydrogène contenues dans le même faisceau. Le compteur à ionisation utilisé par M. JACOB (25), sensible à l'énergie cinétique des particules incidentes, permet un spectre à deux pics avec l'impact d'un tel faisceau neutre. Les pics sont bien séparés pour une énergie de H_2^+ supérieure à 300 eV. Pour les énergies inférieures, aucune technique de ce type n'est décrite dans la littérature.

II-2142 - Ionisation par électrons

La faible intensité des faisceaux neutres obtenus par échange de charge ainsi que leur vitesse constituent deux difficultés majeures pour l'analyse par spectrométrie de masse classique. Les essais dans cette voie effectués par LAURITZ (26) à l'aide d'une source à bombardement par électrons (Vesco 544) confirment par leurs résultats négatifs, ces diffi-

cultés techniques. L'ionisation par électrons de particules rapides d'énergie supérieure à 1000 eV n'a été réalisée que dans un petit nombre de cas. Ainsi DOLDER (27) et HARRISSON ont mesuré la section efficace d'ionisation d'ions He^+ possédant une énergie cinétique de quelques kilo-électrons-volts et PETERSON (28) les sections efficaces d'ionisation par des électrons, des neutres N, N_2 , Ar et Ne produits par échange de charge à partir d'ions d'énergies comprises entre 2 et 3 KeV.

Les travaux de DOLDER et PETERSON montrent que de fortes densités de courants électroniques ionisants sont nécessaires (plusieurs mA sur 40 mm), ainsi que des faisceaux très larges (1 cm^2) pour ioniser des particules rapides dont le temps de séjour dans la chambre de collision est très court.

II-2143 - Ionisation par collision

Un faisceau de particules neutres, pénétrant dans une cible gazeuse, se réionise partiellement ; l'expérience montre que les ions obtenus restent suffisamment focalisés pour qu'une analyse par champ magnétique dans un tube de spectromètre soit possible. C'est la méthode que nous avons utilisée et que nous décrivons dans le chapitre II-3.

II.3 - ANALYSE QUALITATIVE DES IONS FORMES PAR RE-IONISATION DU FAISCEAU

DE NEUTRES - MISE EN EVIDENCE DES RADICAUX LIBRES FORMES PAR ECHANGE DE CHARGE

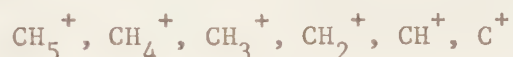
II.31 - Faisceau mêlé d'ions incidents (37)

II.311 - Résultats expérimentaux

Dans une première série de mesures, nous avons utilisé l'appareil qui ne comportait pas de tube séparateur d'ions (cf. Fig. I-1). Dans ce cas le faisceau entrant dans la chambre de neutralisation contient tous les ions issus de la chambre d'ionisation.

Dans ces conditions, nous avons introduit :

- du méthane dans la chambre I produisant ainsi un faisceau contenant les ions :



- de l'azote dans les cibles II et III (système : Méthane x N₂ x N₂)

Nous avons étudié à l'aide du tube T₂, soit la composition du faisceau ionique sortant de la chambre II (III étant vide), soit la composition du faisceau ionique sortant de la chambre III ; dans ce dernier cas, le déflecteur électrostatique placé entre II et III ne laisse pénétrer dans III que des particules neutres.

Cette étude permet de déterminer les masses vraies ou apparentes (Annexe I) des ions. L'analyse se fait à champ magnétique constant et conduit aux spectres (I) (II) (III) (Fig. II-1).

A un décalage d'une vingtaine de volts près* pour le spectre n° III, on remarque la parfaite similitude de disposition des pics, ce qui permet, en particulier pour le spectre n° III, d'attribuer les masses 13, 14, 15 et 16 aux pics de masses les plus élevées et à partir de l'une ou l'autre de ces masses entières, de déterminer les différents rapports m/e relatifs aux autres pics de ce spectre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (II-1).

(*) La perte d'énergie cinétique observée est étudiée dans la troisième partie.

.../...

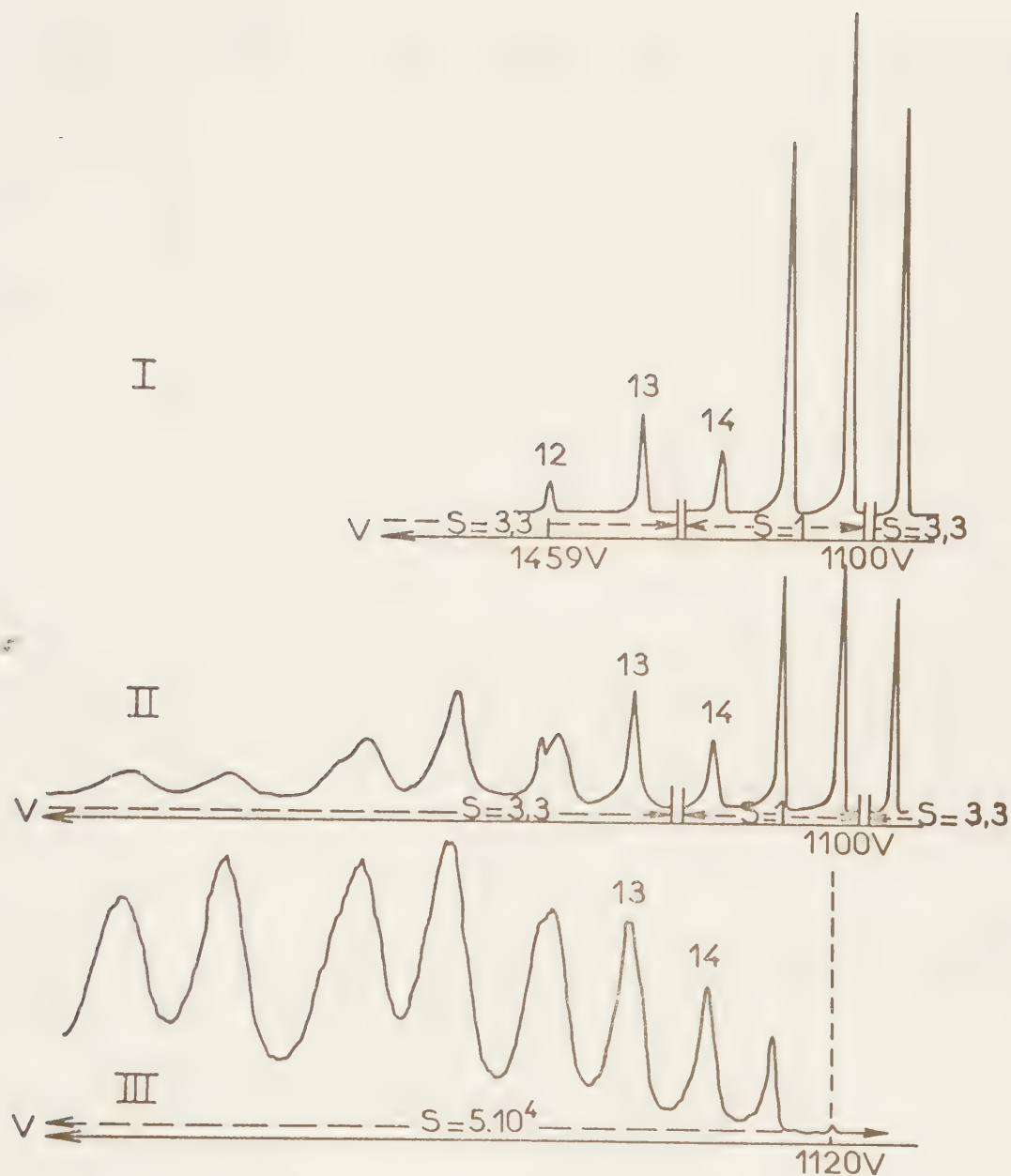


Fig. II-1 - Spectres de masse dans le système Méthane $\times$ N_2 $\times$ N_2

Spectre I : Ions sortant de la source S
 Spectre II : Ions sortant de la chambre de neutralisation II
 Spectre III : Ions sortant de la chambre de ré-ionisation III

Tableau II-1 - Rapports m/e expérimentaux pour le système
méthane x N₂ x N₂

Ions sortant de S $P_{II} = 10^{-5}$ torr, $P_{III} = 10^{-7}$ torr.	Ions sortant de II $P_{II} = 5.10^{-4}$ torr $P_{III} = 10^{-7}$ torr	Ions sortant de III (neutres ré-ionisés) $P_{II} = 5.10^{-4}$ torr, $P_{III} = 5.10^{-4}$ torr)
m/e	$m/e \pm 0,04$	$m/e \pm 0,08$
17	17	-
16	16	16
15	15	15
14	14	14
13	13	13
-	12,22	12,25
12	12	12
-	11,27	11,27
-	10,58	10,59
-	9,65	9,65
-	9,05	9,06

II.312 - Interprétation

- Ions sortant de la chambre II. Les valeurs entières de m/e correspondent aux ions incidents qui n'ont pas subi de collision dans II. Les valeurs non entières de m/e sont dues à la dissociation des ions du faisceau incident au cours des collisions dans II. Si l'on néglige les faibles variations d'énergies cinétiques ayant lieu au cours de ce fractionnement, le rapport m_a/e_a pour la particule dégradée, est donné par :

$$\frac{m_a}{e_a} = \left(\frac{m_f}{e_f}\right)^2 \frac{e_i}{m_i} \quad (\text{Annexe I})$$

où m_a est la masse apparente de la particule dégradée ; m_f la masse finale de la particule dégradée ; m_i la masse initiale de la particule ; e_a , e_f , e_i sont les charges correspondantes (Annexe I).

Le tableau II-2 donne les rapports m_a/e_a calculés par la formule précédente pour la dissociation des divers ions du méthane.

Tableau II-2 - m_a/e_a relatif à la dégradation des ions dans le méthane

Particules dégradées.	Ions primaires					
	CH ₅ ⁺	CH ₄ ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₂ ⁺	CH ⁺	C ⁺
CH ₅ ⁺	17					
CH ₄ ⁺	15,05	16				
CH ₃ ⁺	13,23	14,05	15			
CH ₂ ⁺	11,53	12,25	13,06	14		
CH ⁺	9,94	10,56	11,26	12,07	13	
C ⁺	8,47	9,00	9,60	10,28	11,07	12

.../...

Cette interprétation explique les cinq valeurs non entières données par l'expérience (valeurs en caractères soulignés dans le tableau II-2). Ces valeurs correspondent à la dégradation des ions CH_4^+ et CH_3^+ qui sont les plus abondants dans le faisceau initial. Nous ne trouvons pas expérimentalement les autres valeurs prévues par le tableau II-2, d'une part parce que les ions CH_5^+ , CH_2^+ et CH^+ sont en faible concentration à la sortie de la source ionique, et, d'autre part, parce que la série 15,05 ; 14,05 ; 13,06 ; 12,07 ; est très voisine de la série des entiers et ne peut en être distinguée.

- Ions sortant de la chambre III (neutres réionisés). La série des valeurs m/e étant la même que dans le cas précédent, la même interprétation en est donnée : les valeurs entières de 16 à 12 correspondent à des ions formés sans dégradation et les non entières avec dégradation.

La présence des ions de masses entières 16, 15, 14, 13 et 12 dans le faisceau issu de la chambre III ne peut être expliquée que par la présence dans le faisceau neutre, des particules de mêmes masses, c'est à dire de méthane et de radicaux libres CH_3 , CH_2 , CH et C . Par contre, les quatre pics de masses inférieures à 12, dus aux ions CH^+ et C^+ provenant de la dissociation de CH_4 et CH_3 peuvent avoir plusieurs origines,

- soit simple ionisation en III des radicaux libres CH et C formés par neutralisation dégradante dans la chambre II ;

- soit ionisation dégradante en III de CH_4 et CH_3 formés par neutralisation simple en II ;

- soit dégradation par double collision en III de CH_4^+ et CH_3^+ déjà réionisés.

Remarque : Le spectre n° III a été enregistré avec une sensibilité 50.000 fois plus grande que les pics 14, 15, 16 du spectre I. Dans le cas de la masse 16 par exemple, l'intensité du faisceau CH_4^+ réionisé est donc environ $3 \cdot 10^6$ fois plus petite que l'intensité des ions CH_4^+ incidents.

II.32 - Faisceaux purs d'ions incidents

II.321 - Résultats

Les résultats expérimentaux obtenus avec le dispositif expérimental à un seul tube séparateur ont été confirmés en utilisant des faisceaux d'ions purs obtenus par une première séparation à la sortie de la source ionique (appareillage Fig. I-2).

Nous avons étudié les spectres de particules réionisées obtenues à partir des ions incidents provenant de l'ionisation du Méthane, de l'ammoniac, de l'eau et de l'hydrogène. Avec ce dispositif expérimental, les spectres sont obtenus à champ magnétique variable, à des énergies comprises entre 1000 et 2000 eV.

.../...

Les figures (II-2,3 et 4) représentent quelques exemples des spectres de particules réionisées.

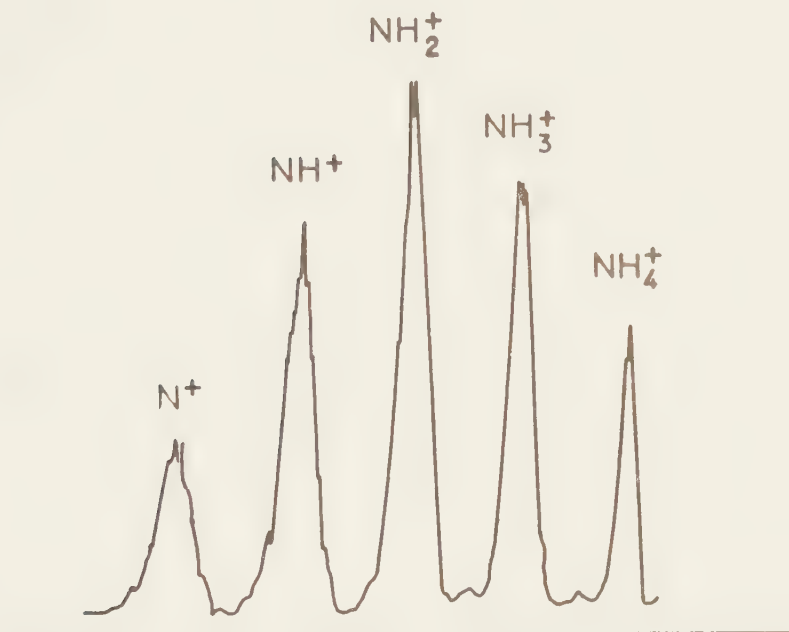


Fig. II-2 - Système $NH_4^+ N_2 N_2$ à 2000 eV
Spectre des particules réionisées

Dans chacun des spectres obtenus, le pic correspondant à la masse la plus élevée est toujours décalé en énergie d'une vingtaine d'électrons-volts par rapport à l'énergie de l'ion incident n'ayant subi aucune collision. Ce décalage, que nous étudions dans la partie III, correspond à l'énergie perdue au cours de la neutralisation et de la réionisation de la particule ne subissant pas de dissociation. Le pic ainsi obtenu sera affecté de la masse de l'ion incident et servira de base au calcul des rapports m/e des autres pics. Dans le cas où ce pic réionisé n'est pas détecté, on suppose, pour calculer les rapports m/e des autres pics du spectre, qu'il aurait l'énergie du faisceau incident diminuée de 20 eV. La valeur du champ magnétique correspondant à chacun de ces pics, nécessaire aussi pour la détermination des rapports m/e , est déterminée à partir de la mesure de l'intensité du courant passant dans le bobinage du tube T_2 et d'une courbe d'étalonnage courant-champ magnétique déterminée préalablement (Annexe V).

.../...

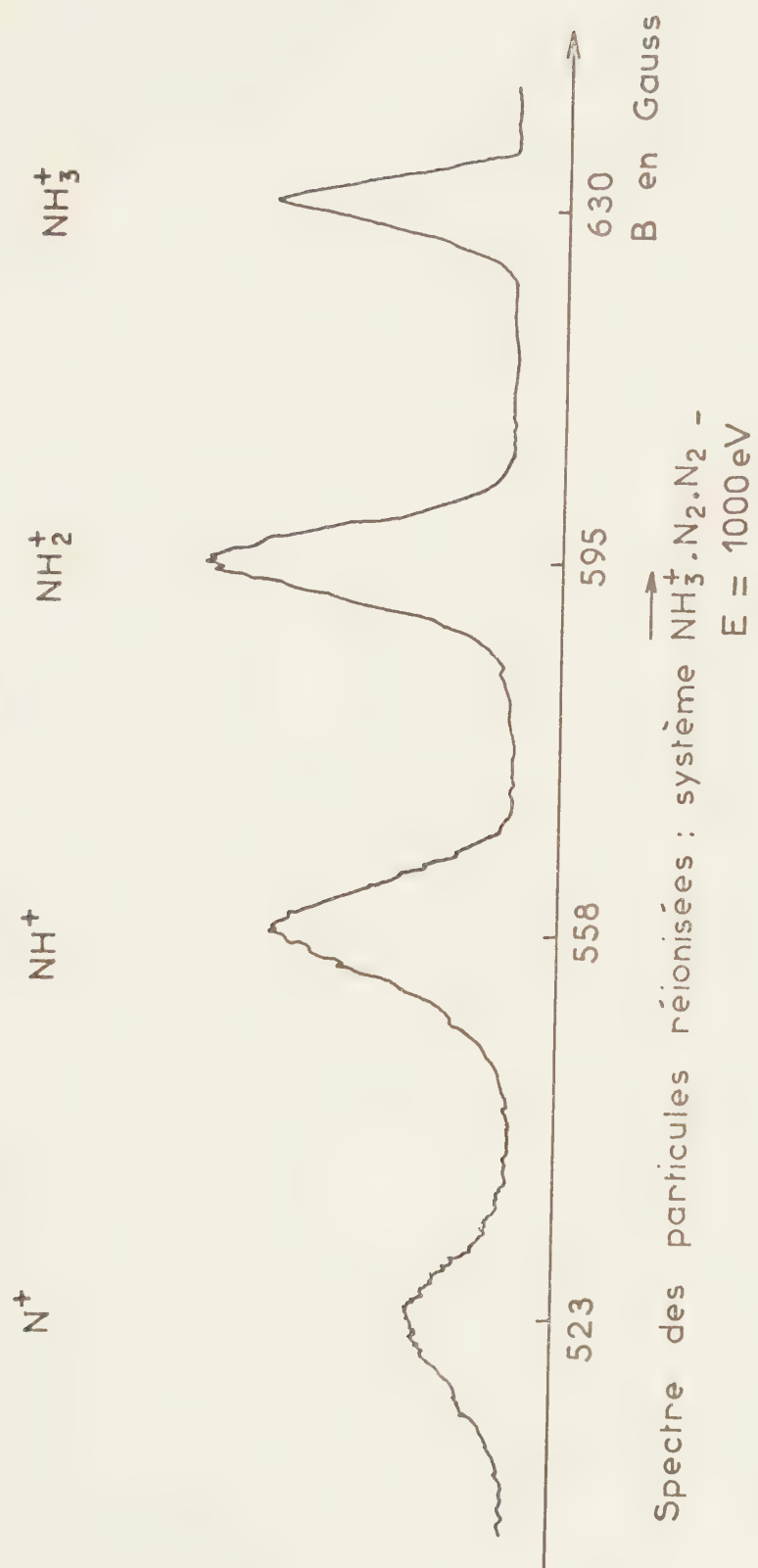
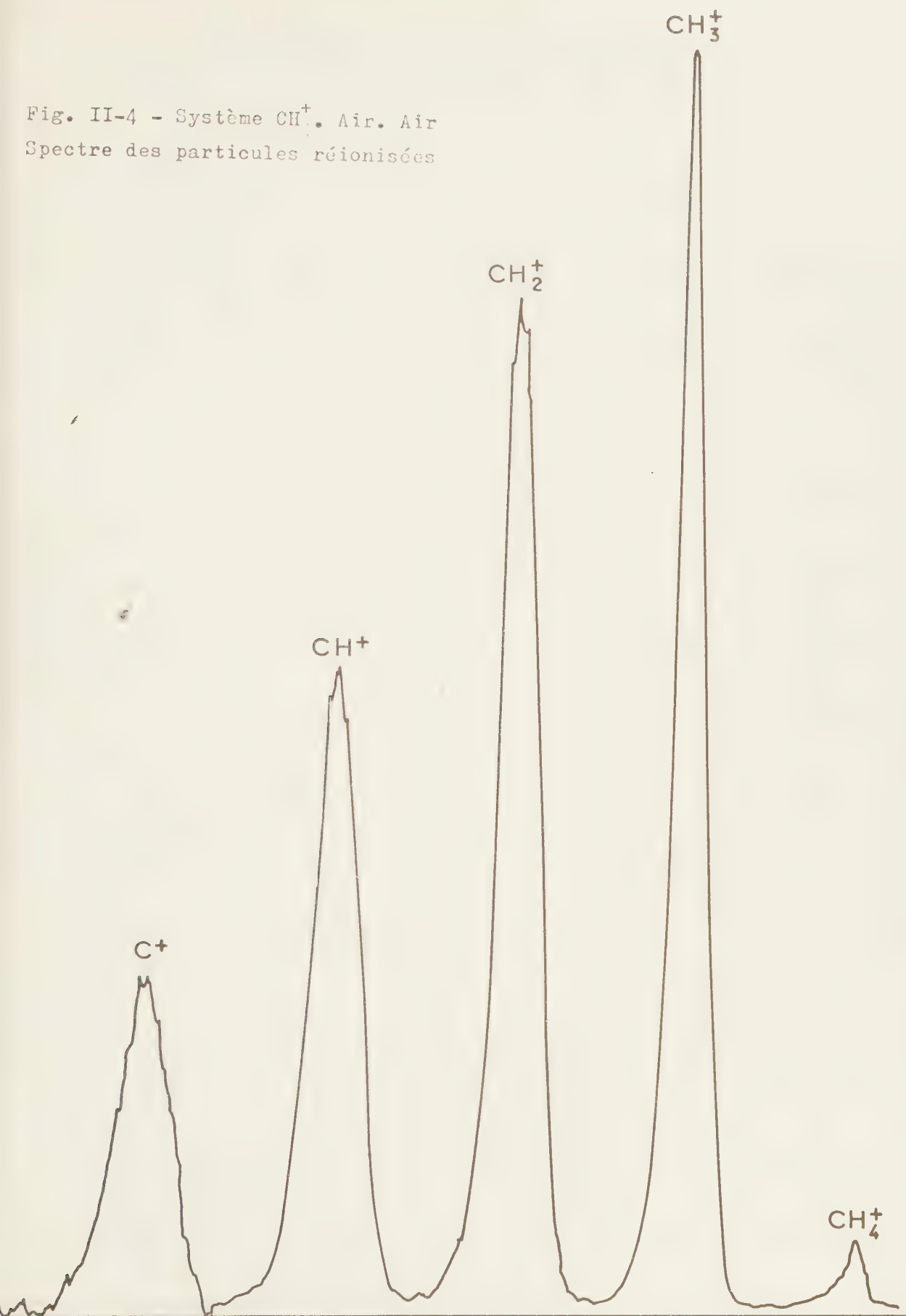


Fig. 11-3 Spectre des particules réionisées : système $NH_3^+.N_2.N_2^-$ -
 $E = 1000 \text{ eV}$

Fig. II-4 - Système CH^+ . Air. Air
Spectre des particules réionisées



Les tableaux (II-3 et 4) rassemblent les différentes valeurs m/e observées ainsi que les valeurs théoriques, calculées par la formule

$$\frac{m_a}{e_a} = \left(\frac{m_f}{e_f}\right)^2 \frac{e_i}{m_i},$$

correspondant à la dissociation des ions envisagés.

FAISCEAU INITIAL		FAISCEAU REIONISE		MASSES THEORIQUES DES FRAGMENTS	
Energie		Masses observées $\pm 2\%$		Fragmentes	Masses
H_3O^+	2000 eV	<u>19</u>		OH_3^+	19
		17,2		OH_2^+	17,08
		15		OH^+	15,2
		13,3		O^+	13,48
H_2O^+	2000 eV	<u>18</u>		OH_2^+	18
		16,2		OH^+	16,06
		14,4		O^+	14,22
OH^+	2000 eV	<u>17</u>		OH^+	17
O^+	2000 eV	15,1		O^+	15,05
CH_5^+	1500 eV	15		CH_5^+	17
		13,2		CH_4^+	15,05
		11,6		CH_3^+	13,23
		10,0		CH_2^+	11,52
		8,6		CH^+	9,96
				C^+	8,49
CH_4^+	1500 eV	<u>16</u>		CH_4^+	16
		14,2		CH_3^+	14,05
		12,3		CH_2^+	12,25
		10,7		CH^+	10,56
		9,1		C^+	9,00
CH_3^+	1500 eV	<u>15</u>		CH_3^+	15
		12,9		CH_2^+	13,06
		11,4		CH^+	11,26
		9,7		C^+	9,60
CH_2^+	1500 eV	<u>14</u>		CH_2^+	14
		12,2		CH^+	12,07
		10,4		C^+	10,28
CH^+	1500 eV	<u>13</u>		CH^+	13
		11,1		C^+	11,07
C^+	1500 eV	<u>12</u>			

Tableau II-3 - Spectre des particules réionisées (neutralisation et réionisation dans N_2)

- Masses observées

- Masses théoriques des fragments, calculées par la formule $\frac{m_a}{e_a} = \left(\frac{m_f}{e_f}\right)^2 \times \frac{e_i}{m_i}$

FAISCEAU INITIAL Energie	FAISCEAU REIONISE Masses observées	MASSES THEORIQUES DES FRAGMENTS	
		Fragments	Masses
NH ₄ ⁺ 2000 eV	18	NH ₄ ⁺	18
	16	NH ₃ ⁺	16,05
	14,25	NH ₂ ⁺	14,19
	12,6	NH ⁺	12,5
	11	N ⁺	10,89
	±2 %		
NH ₃ ⁺ 1000 eV	17	NH ₃ ⁺	17
	15,1	NH ₂ ⁺	15,06
	13,3	NH ⁺	13,23
	11,7	N ⁺	11,52
	±2 %		
NH ₂ ⁺ 1000 eV	16	NH ₂ ⁺	16
	14,2	NH ⁺	14,05
	12,3	N ⁺	12,25
	±2 %		
NH ⁺ 1000 eV	15	NH ⁺	15
	12,9	N ⁺	13,06
N ⁺	14		
H ₃ ⁺ 2000 eV	1,37	H ₃ ⁺	3
	0,32	H ₂ ⁺	1,33
	±5 %	H ⁺	0,33

Tableau II-4 - Spectres des particules réionisées (neutralisation et réionisation dans N₂)

- Masses observées
- Masses théoriques des fragments, calculées par la formule :

$$\frac{m_a}{e_a} = \left(\frac{m_f}{e_f}\right)^2 \times \frac{e_i}{m_i}$$

II.322 - Discussion

La présence, dans chaque spectre de particules neutres réionisées, de la masse entière correspondant à la masse de l'ion incident ne peut s'expliquer que par la réionisation d'une espèce neutre ayant cette masse. Ainsi est mise en évidence la formation des molécules et des radicaux CH₄, CH₃, CH₂, CH, C, NH₃, NH₂, NH, N, OH₂, OH, O, ainsi que l'existence à l'état neutre des molécules NH₄ et H₃O, ce qui confirme dans ce cas les résultats de MELTON (29) obtenus à énergie plus faible. Ce dernier s'est attaché aussi à montrer l'existence des particules H₃O et NH₄. Les techniques utilisées par cet auteur sont différentes pour H₃O et NH₄.

.../...

H_3O est formé dans une chambre d'ionisation I (filament F_1) par échange de charge entre H_3O^+ et H_2O (Fig. II-5). Une chambre d'ionisation II (filament F_2) communique avec la chambre I par un orifice. Seuls les neutres de I peuvent communiquer avec la chambre II, un potentiel négatif sur la plaque P piégeant les ions. Un spectromètre^{est} placé à la sortie de la chambre II. L'augmentation du signal H_3O^+ avec la mise en fonctionnement du filament F_1 met en évidence le passage de neutres H_3O dans la chambre II. Pour NH_4 , MELTON montre par spectrométrie, l'existence de cette molécule dans les produits de désorption d'une plaque de tungstène chauffée en présence de NH_3 . La mise en évidence de H_3O et NH_4 est donc faite par ionisation de neutres à vitesse thermique.

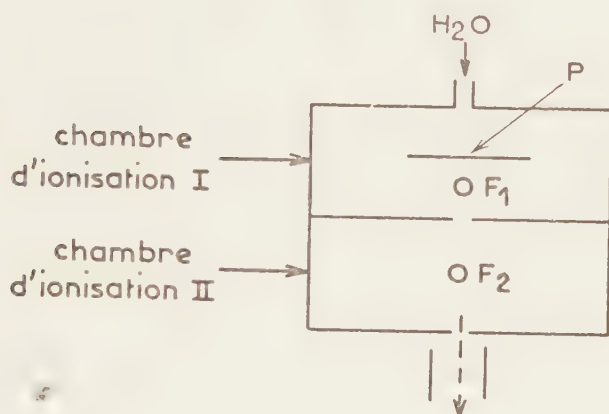


Fig. II-5 - Appareillage utilisé par MELTON pour mettre en évidence la formation de H_3O par échange de charge

A partir des ions primaires H_3^+ et CH_5^+ , on obtient des spectres de neutres réionisés contenant respectivement les masses 3 et 17 mais nous avons pu montrer que l'intensité du pic obtenu à la masse 3, correspondait à la concentration isotopique de HD dans H_2 (en supposant pour H_2^+ et HD^+ des sections efficaces de neutralisation et de réionisation égales) et que, la masse 17 était due à la réionisation de OH produit par neutralisation des ions OH^+ formés dans la source, à partir des molécules d'eau du vide résiduel. Ce résultat montre, que si les neutres CH_5 et H_3 sont formés lors de la neutralisation, il se réionisent très difficilement ou se dégradent totalement par réionisation, mais il ne nous permet pas de conclure à la non existence de H_3 dans les particules neutres rapides formées.

Ce problème est d'ailleurs encore controversé. Ainsi Mc CLURE, (25) utilisant un compteur sensible à l'énergie cinétique des particules, étudie entre 0 et 20 KeV les produits de neutralisation de H_3^+ dans H_2 . Le dispositif expérimental qu'il utilise lui permet de mesurer directement les intensités des neutres H et H_2 . Il ne détecte pas de signal correspondant à H_3 et la précision de ses mesures lui permet d'affirmer, que si H_3 est formé, il est toujours en concentration inférieure à 1 % de celle de H_2 . Ce résultat est en contradiction avec ceux que DEVIENNE et ses collaborateurs (30,31,32) obtiennent par des techniques différentes dans le même domaine d'énergie. Ceux-ci détectent de façon indirecte la

présence de particules H_3 , N_3 , D_3 dans les jets de neutres obtenus par neutralisation des ions H_3^+ , N_3^+ , D_3^+ respectivement dans H_2 , N_2 et He. En fonction de l'énergie cinétique, ils observent des variations caractéristiques des coefficients d'émission électronique secondaire du platine et du tungstène chauffés et soumis à l'impact de ces faisceaux neutres, ainsi que du gain d'un photomultiplicateur à cristal SZn.

En particulier, les lois de variation sont différentes de celles observées avec des faisceaux issus de la neutralisation des ions N^+ et N_2^+ , H^+ et H_2^+ , D^+ et D_2^+ et incompatibles avec l'hypothèse consistant à admettre que les faisceaux provenant de H_3^+ , N_3^+ , D_3^+ contiennent uniquement N et N_2 , H et H_2 ou D et D_2 . Ces auteurs concluent donc, que les espèces H_3 , D_3 et N_3 sont formées lors de la neutralisation. DEVIENNE (33) étudie aussi la réionisation des particules neutres obtenues à partir de l'échange de charge d'ions H_3^+ dans H_2 . Il met en évidence, dans le spectre des particules réionisées, l'existence d'un pic à la masse 3 qui serait la preuve directe de la formation du neutre intermédiaire H_3 . Nous obtenons aussi un pic à la masse 3 dans le cas de la neutralisation de H_3^+ dans N_2 mais, comme nous avons vérifié quantitativement que la hauteur de ce pic correspondit à la réionisation de HD, nous ne pouvons pas conclure dans le même sens que cet auteur.

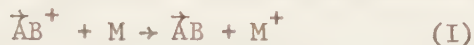
Nous présentons et nous discutons au chapitre II-5-5 les intensités relatives des différents pics observés dans les spectres de particules réionisées.

II.4 - PRINCIPE DE MESURE DES SECTIONS EFFICACES

II.41 - Définitions

La cinétique des collisions élastiques et inélastiques, se traite en termes de section efficace.

- Section efficace de collision inélastique. Soit une réaction du type :



Soient :

- I : l'intensité d'un faisceau de particules $\vec{A}B^+$
- dl : l'épaisseur d'une tranche de gaz cible M traversée par le faisceau
- n : la densité moléculaire dans la cible (en molécules/cm³)
- dI : la variation de l'intensité I du faisceau à la traversée de la tranche dl, due au processus (I).

On écrira :

$$dI = - I \sigma n dl$$

Dans cette relation, σ est la section efficace (en cm²) de la réaction (I). Une section efficace peut être définie de cette façon pour chacune des réactions présentées dans l'organigramme II-1.

- Section efficace de collision élastique. Pour les collisions élastiques la même définition peut être reprise où dI est la variation de l'intensité du faisceau incident due à des déviations, comprises entre 0 et π , des particules composantes du faisceau.

- Section efficace d'atténuation d'un faisceau. dI, la variation d'intensité d'un faisceau d'ions ou de neutres à la traversée d'une cible gazeuse, est la somme de plusieurs variations di dues aux différents types i de collisions survenant dans l'élément d'épaisseur dl et contribuant à l'atténuation du faisceau

$$dI = - I \left(\sum_i \sigma_i \right) n dl$$

$$dI = - I \sigma n dl$$

σ est la section efficace totale d'atténuation du faisceau à la traversée de la cible gazeuse M.

Des mesures d'atténuation de faisceaux ou d'apparition de particules ($\vec{A}B$ ou M^+ par exemple) sont à la base de la détermination de ces trois types de sections efficaces. On entrevoit immédiatement le rôle important que jouera la géométrie des appareillages utilisés dans la détermination de telles grandeurs ; ainsi les coefficients de collection des particules $\vec{A}B$ ou M^+ dans un système expérimental donné, interviendront

directement et pour les mesures d'atténuation de faisceaux, les sections efficaces obtenues dépendront de la résolution de l'appareillage, c'est à dire du plus petit angle de déviation que ce dernier permet de déceler.

II.42 - Résultats généraux concernant les variations des sections efficaces en fonction de l'énergie des projectiles

II.421 - Résultats expérimentaux

La section efficace d'une réaction est fonction de l'énergie cinétique de la particule incidente. Cette énergie cinétique gouverne la durée de la collision, elle est aussi la source d'énergie nécessaire à la réalisation des réactions endothermiques.

Les collisions élastiques ainsi que les réactions d'échange de charge de type résonnant ($\bar{A}^+ + A \rightarrow \bar{A} + A^+$) pour lesquelles le défaut d'énergie ΔE est nul, seront donc de façon générale les plus probables et présenteront les plus fortes sections efficaces. La variation classique observée dans ce cas est une décroissance de la section efficace avec l'augmentation d'énergie de la particule incidente (Fig. II-6). Les sections efficaces à basse énergie peuvent atteindre des valeurs élevées de l'ordre de $6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ par particule. La figure II-6 permet aussi de remarquer l'ordre de grandeur des écarts que l'on observe fréquemment entre expérimentateurs mesurant la même section efficace. Ces écarts proviennent surtout des difficultés rencontrées dans la mesure de pression dans la chambre de collision, dans l'obtention d'une intensité stable pour les faisceaux incidents et pour une part importante, des géométries différentes pour les dispositifs expérimentaux.

Pour les réactions d'échange de charge non résonnantes, les réactions d'excitation, de dissociation et d'ionisation, les variations ΔE d'énergie interne du système ($AB + M$) peuvent être de l'ordre de plusieurs eV. Ces réactions présenteront un seuil, qui sera atteint lorsque l'énergie cinétique transformable en énergie interne sera égale au défaut d'énergie ΔE de la réaction considérée (43). Les résultats les plus souvent observés concernant la variation de section efficace en fonction de l'énergie sont représentés par une courbe présentant un maximum vers plusieurs KeV et décroissante pour des énergies cinétiques supérieures. La section maximum apparaît à des énergies d'autant plus grandes que ΔE est élevé (Fig. II-7).

.../...

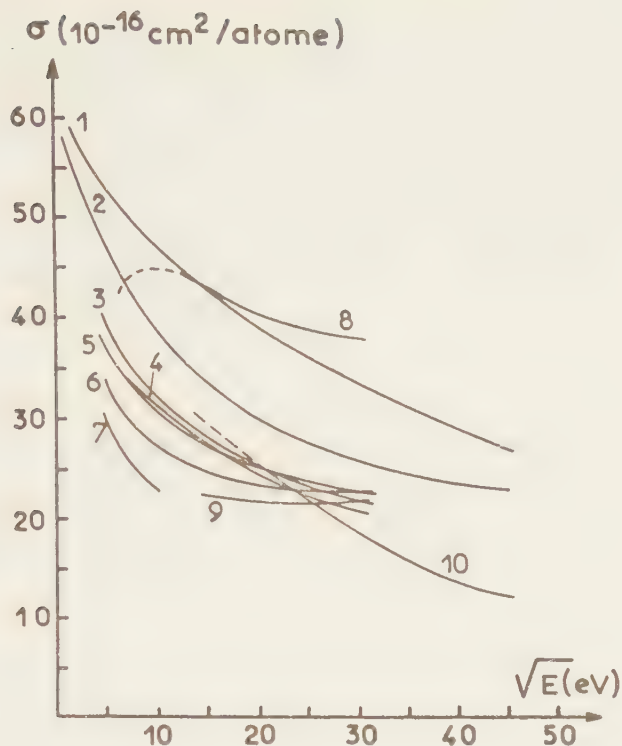


Fig. II-6 - Section efficace de la réaction



- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1 Gilbody-Hasted (34) | 6 Rosfogno (38) |
| 2 Firsov (35) | 7 Potter (39) |
| 3 Hasted (2) | 8 Dalgormo (40) |
| 4 Dillon (36) | 9 Ghosh-Sheridan (41) |
| 5 Lindholm (46) | 10 Abbe (42) |

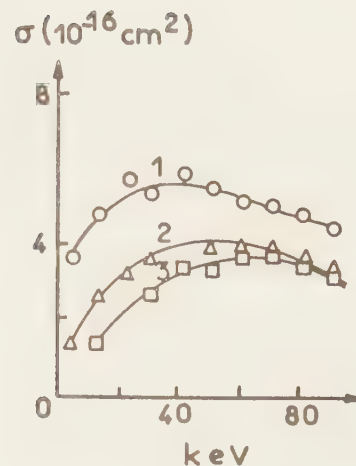


Fig. II-7 - Section efficace de dissociation de CH_3^+ dans l'air (Kopriganov) (44)

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| 1 $CH_3^+ \rightarrow CH_2^+$ | $\Delta E = 5,6 \text{ eV}$ |
| 2 $CH_3^+ \rightarrow CH^+$ | $\Delta E = 10,5 \text{ eV}$ |
| 3 $CH_3^+ \rightarrow C^+$ | $\Delta E = 14 \text{ eV}$ |

II.422 - Théorie quasi adiabatique de MASSEY

La théorie quasi adiabatique de MASSEY (45) peut rendre compte qualitativement des résultats généralement observés dans le cas de réactions à défaut d'énergie ΔE . Cette théorie semi-empirique élaborée au départ pour des réactions d'échange de charge non symétrique entre atomes et ions atomiques conduit à des conclusions qui se sont trouvées vérifiées par les résultats obtenus à partir de nombreuses études des collisions inélastiques en général.

Une collision est sensiblement adiabatique, quand la vitesse relative des deux particules est faible vis à vis de la vitesse de révolution des électrons orbitaux. Dans ce cas, l'interaction entre le projectile et la cible est très lente et les électrons peuvent s'adapter à la perturbation résultant de l'interaction. Selon MASSEY, le phénomène serait analogue à l'action d'une force extérieure $F(t)$, fonction du temps, sur un système oscillant avec une fréquence ν . Seuls les termes

.../...

du développement en série de FOURIER de $F(t)$ dont les fréquences sont voisines de ν sont susceptibles de produire des oscillations forcées, qui seront d'autant plus faibles que le temps de la collision est différent de la période naturelle de l'oscillateur. Pour revenir à l'analogie, la probabilité de réaliser la réaction sera donc faible si $\tau \nu \gg 1$, τ étant la durée de la collision. Si l est la distance d'interaction et v la vitesse d'approche des particules, l'inégalité devient $lv/v \gg 1$, ce qui se traduit en mécanique quantique par :

$$\frac{1}{h\nu} \Delta E \gg 1$$

On remarque que la section efficace est petite si ν correspond à la région adiabatique de l'énergie cinétique, c'est à dire si $\nu \ll 1 \Delta E/h$. Lorsque ν atteint la valeur $\nu^* = 1 \Delta E/h$, la collision n'est plus adiabatique car la durée de l'interaction et de la transition sont du même ordre de grandeur et pour l'énergie cinétique T^* correspondant à ν^* , la section efficace passe par un maximum, puis décroît.

$$T^* = \frac{1}{2} m \frac{1^2 \Delta E^2}{h^2} \quad \text{et} \quad T^* = 0,85 (\Delta E)^2 m l^2$$

quand on exprime T^* et ΔE en eV, m en unités de masses atomiques et l en unités a_0 ($0,53 \cdot 10^{-8}$ cm).

II.43 - Principe de mesure des sections efficaces

II.431 - Sections efficaces d'atténuation d'ions et de neutres moléculaires à la traversée d'une cible gazeuse

II-4311 - Faisceaux d'ions

On étudie la décroissance d'un faisceau d'ions traversant la chambre III sous l'effet de l'augmentation de la densité moléculaire n dans cette chambre.

$$dI = -I \sigma_2 n dl \rightarrow I = I_0 e^{-\sigma_2 n l} \quad (2-1)$$

l : longueur de la chambre de collision
 σ_2 : section efficace totale d'atténuation
 I : intensité du faisceau à la sortie de la chambre III
 I_0 : intensité initiale pour $n = 0$

Le tracé de la droite

$\text{Log} \frac{I}{I_0} = -\sigma_2 n l$ permet de déterminer la pente $-\sigma_2 l$ donc σ_2 .

.../...

II-4312 - Faisceaux de neutres

Dans le cas de particules monoatomiques, le faisceau neutre est constitué d'une seule espèce et des mesures du type précédent, permettent à l'aide d'un multiplicateur à électrons placé dans l'axe des chambres de collision de déterminer la section efficace σ_1 d'atténuation du faisceau à la traversée d'une cible. On exploite en effet la même courbe expérimentale du type :

$$\text{Log } \frac{N}{N_0} = - \sigma_1 n l \quad \text{ou} \quad \boxed{N = N_0 e^{-\sigma_1 n l}} \quad (2-2)$$

Lorsque les ions primaires sont moléculaires, la neutralisation pouvant être accompagnée de dissociation (13-2), le faisceau neutre doit être considéré comme un mélange de plusieurs espèces. La courbe de décroissance répond dans ce cas à une équation du type :

$$N = \sum_{i=1}^k N_{0i} e^{-\sigma_1^i n l} \quad (2-3)$$

L'indice i caractérise une espèce du faisceau, N_{0i} son intensité à l'entrée de la chambre de collision. Comme le montre la figure (II-8) les courbes représentatives de l'équation du type (2-3) peuvent encore être assimilées à des droites si les valeurs de σ_1^i ne sont pas d'un ordre de grandeur très différent. Ainsi ces courbes peuvent aussi être interprétées par une équation du type (2-2) et sont de ce fait inexploitable. L'expérience nous a effectivement montré, que dans le cas des faisceaux neutres issus des ions moléculaires que nous avons utilisés, les courbes expérimentales obtenues par atténuations étaient des droites.

Pour résoudre le problème posé dans le cas des faisceaux composés et déterminer une section efficace d'atténuation propre à une espèce bien déterminée du mélange, nous avons utilisé une autre méthode. Elle repose sur l'exploitation de la courbe expérimentale obtenue lorsque l'on porte l'intensité I^+ des molécules réionisées dans la chambre III en fonction de la densité moléculaire dans cette chambre.

Soit N_0 l'intensité de l'espèce neutre moléculaire AB dans un faisceau neutre à l'entrée de la chambre III et AB^+ l'espèce réionisée dont on étudie les variations d'intensité. Nous exprimons les quantités dN et dI , variations dans une tranche d'épaisseur dl , du nombre de particules AB et AB^+

$$I \begin{cases} dN = - N n \sigma_1 dl \\ dI = \sigma_a N n dl - \sigma_2 I n dl \end{cases} \quad \begin{matrix} N_0 \rightarrow \\ \quad \quad \end{matrix} \begin{array}{|c|c|} \hline & dl \\ \hline N \rightarrow & N dN \\ \hline I \rightarrow & I+dI \\ \hline \end{array}$$

avec σ_1 = section efficace d'atténuation des neutres AB
 σ_2 = section efficace d'atténuation des ions AB^+
 σ_a = section efficace de la réaction $AB + M \rightarrow AB^+ + M + e$

La résolution du système différentiel (I) conduit aux solutions :

.../...

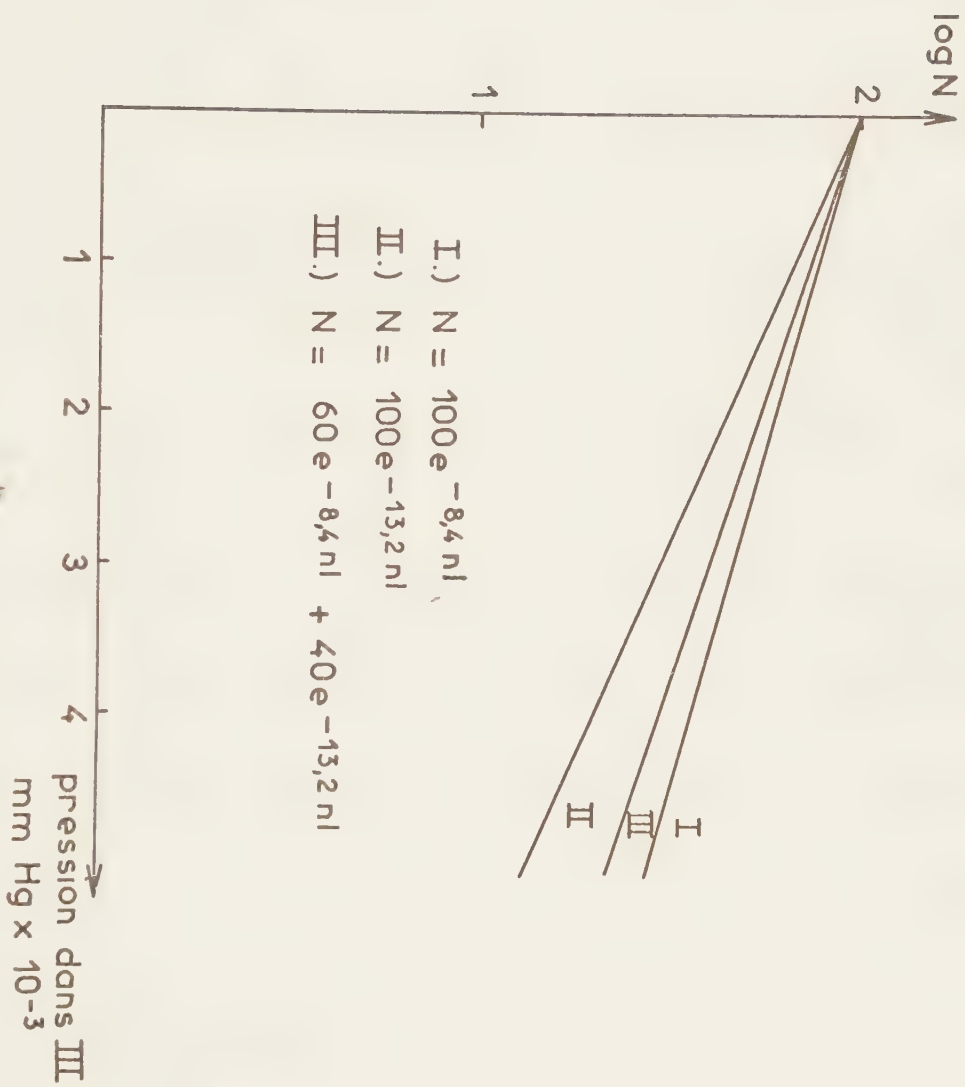


Fig. II-8 - Courbes théoriques d'atténuation de faisceaux purs (I et II)
 et d'un faisceau à deux constituants (III).

$$N = N_0 e^{-\sigma_1 n l} \quad (2-2) \quad \text{et} \quad I = \frac{N_0 \sigma_a}{\sigma_1 \sigma_2} (e^{-\sigma_2 n l} - e^{-\sigma_1 n l}) \quad (2-4)$$

Expérimentalement, seul I peut être obtenu ; le faisceau neutre étant un mélange, N et N_0 les grandeurs relatives à AB sont en effet inaccessibles.

La courbe représentative de I présente un maximum obtenu pour une densité moléculaire n_{Max} telle que :

$$\text{Log } \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = n_{\text{Max}} l \sigma_2 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - 1 \right) \quad (2-5)$$

La connaissance préalable de σ_2 permettra d'obtenir σ_1 , soit :

- en résolvant graphiquement l'équation (2-5) en σ_1/σ_2

- en recherchant par une technique d'optimisation sur ordinateur (méthode de Newton, annexe III), le couple de valeurs des paramètres σ_1 et $N_0 \sigma_a / (\sigma_1 - \sigma_2)$ qui satisfait au mieux à l'ensemble des points expérimentaux.

II.432 - Section efficace de dissociation d'ions

Des réactions de dissociation du type



ont été étudiées afin de mesurer l'importance de leurs participations à l'atténuation d'un faisceau d'ions RH_x^+ traversant une cible de gaz M.

Soit I_0 l'intensité initiale d'un faisceau d'ions RH_x^+ pénétrant dans la chambre de collisions III.

Les variations dI et dI_d des intensités de faisceaux RH_x^+ et RH_{x-k}^+ à la traversée d'un élément dl s'écrivent :

$$\begin{aligned} dI &= -I \sigma_2 n dl \\ dI_d &= I \sigma_d n dl - I_d \sigma_2' n dl \end{aligned} \quad I_0 \rightarrow \begin{array}{|c|c|} \hline I & I - dI \\ \hline I_d & I_d + dI_d \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} I \\ I_d \end{array}$$

σ_2 = section efficace d'atténuation de RH_x^+
 σ_2' = section efficace d'atténuation de RH_{x-k}^+
 σ_d = section efficace de la réaction de dissociation

La solution I_d s'écrit :

$$I_d = \frac{I_0 \sigma_d}{\sigma_2 - \sigma_2'} (e^{-\sigma_2' n l} - e^{-\sigma_2 n l}) \quad (2-6)$$

.../...

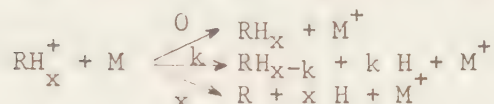
A faible pression dans la chambre de collision I_d devient :

$$I_d = I_o \sigma_d n l \quad (2-6)$$

La pente à l'origine de la courbe représentative de l'équation (2-6) fournit donc $I_o \sigma_d$ soit d .

II.433 - Section efficace de formation de neutres par échange de charge

Les réactions d'échange de charge du type :



ne peuvent être étudiées individuellement à l'heure actuelle. Nous avons mesuré une section efficace de formation de neutres se rapportant à la somme de tous les processus $0 \dots k \dots x$, dans le cas des ions dérivés de CH_4 , NH_3 et H_2^+ .

Pour une espèce neutre du type RH_{x-k} , l'équation d'apparition prend la forme de l'équation (2-6) et s'écrit :

$$N_k = \frac{I_o \sigma_k}{\sigma_{1k} - \sigma_2} (e^{-\sigma_2 n l} - e^{-\sigma_{1k} n l}) \quad (2-7)$$

avec N_k : intensité de l'espèce RH_{x-k}
 σ_k : section efficace de la réaction de formation de RH_{x-k}
 σ_2 : section efficace d'atténuation de RH_x^+
 σ_{1k} : section efficace d'atténuation de RH_{x-k}

A faible pression : $N_k = I_o \sigma_k n l$
 et l'intensité totale N des neutres s'écrit : $N = I_o n l \sum_{k=0}^{k=x} \sigma_k$

La connaissance du gain du multiplicateur, pour les ions et pour les neutres permet de tracer la courbe $N = f(n)$ et d'obtenir ainsi la pente à l'origine

$$I_o n l \sum_{k=0}^{k=x} \sigma_k \quad \text{donc} \quad \sum_{k=0}^{k=x} \sigma_k = \sigma_n$$

Dans cette écriture les atomes et les molécules d'hydrogène produits n'interviennent pas ; cette simplification peut se justifier en remarquant que ces particules ont une énergie cinétique faible comparée à celles des neutres RH_{x-k} ($E_{\text{cinétique}}$ de $\text{H} = 1/18$ $E_{\text{cinétique}}$ de OH_2) et qu'ainsi leur effet sur le multiplicateur à électrons, pourra être considéré comme négligeable.

II.5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES SECTIONS EFFICACES ET LA DISSOCIATION DANS LES CHAMBRES DE COLLISION

INTRODUCTION - Présentation récapitulative des résultats expérimentaux

Pour présenter clairement les relations entre les diverses "informations" expérimentales que nous avons recueillies sur un système donné, il est avantageux de raisonner sur un exemple.

Considérons un faisceau d'un ion donné (CH_3^+ par exemple) d'intensité I_0 , entrant avec une énergie donnée (1500 eV par exemple), dans une chambre contenant un gaz-cible (de l'azote) sous une pression p ($\sim 10^{-3}$ torr).

Nos mesures ont porté d'une part sur des ions primaires, d'autre part sur des neutres et des particules réionisées.

Mesures sur les ions

1) Mesure de l'intensité I du faisceau d'ions CH_3^+ sortant de la chambre en fonction de la pression d'azote.

On en déduit la section d'atténuation σ_2 de l'ion CH_3^+ (nous savons que cette grandeur est elle-même la somme de trois termes dus respectivement :

- aux collisions élastiques
- aux dissociations en ions plus légers
- à la neutralisation, donnant CH_3 (et éventuellement CH_2 , CH , C)

2) Mesure de l'intensité I_d de chacun des ions plus légers CH_2^+ , CH^+ , C^+ . A faible pression, l'intensité I_d de chacun de ces ions s'écrit : $I_d = I_0 \sigma_d n l$ (cf. II-432). En faisant varier la pression d'azote, on peut donc déterminer la section efficace σ_d de formation de chaque ion à partir de CH_3^+ . De plus l'intensité relative des différents ions constitue le spectre de dissociation en ions, de l'ion CH_3^+ .

Mesures sur les neutres

Après passage dans le déflecteur électrostatique d'ions C , le faisceau rapide n'est plus formé que de particules neutres.

3) Mesure de l'intensité totale du faisceau de neutres (c'est à dire de la somme $\text{CH}_3 + \text{CH}_2 + \text{CH} + \text{C}$) par impact sur la première dynode d'un multiplicateur à électrons et mesure du courant électronique produit.

En variant la pression p d'azote, on détermine la section efficace σ_n de formation des neutres ($\text{CH}_3 + \text{CH}_2 + \text{CH} + \text{C}$) à partir de l'ion CH_3^+ .

.../...

Mesures sur les particules réionisées

Le faisceau de neutres (mêlés) est réionisé partiellement par collision avec le gaz cible de la chambre III, et on mesure :

4) l'intensité I des ions CH_3^+ ainsi obtenus, en fonction de la pression dans III. La courbe obtenue répond à l'équation du type :

$$I = \frac{N_0 \sigma_a}{\sigma_1 - \sigma_2} (e^{-\sigma_2 n l} - e^{-\sigma_1 n l}) \quad (\text{cf. II-4312})$$

σ_2 ayant été déterminé par mesure directe sur les ions, nous avons cherché par une méthode d'optimisation, les deux paramètres $N_0 \sigma_a / (\sigma_1 - \sigma_2)$ et, σ_1 la section efficace d'atténuation du neutre moléculaire CH_3 pur.

5) les intensités relatives des différentes particules réionisées CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ pour une pression donnée dans chacune des chambres. L'ensemble de ces intensités d'ions ne représente pas le spectre d'une espèce pure, mais la superposition des spectres de ré-ionisation dissociative de tous les neutres composant le faisceau de neutres.

Nous ne présenterons pas nos résultats dans l'ordre rationnel donné ci-dessus, mais dans l'ordre suivant qui sera plus propice à l'enchaînement des conclusions :

- Sections efficaces de formation de neutres par échange de charge ;
- Sections efficaces de dissociation d'ions ;
- Sections efficaces d'atténuation d'ions à la traversée d'une cible gazeuse ;
- Sections efficaces d'atténuation de neutres moléculaires à la traversée d'une cible gazeuse ;

(Ces différentes sections efficaces sont étudiées entre 1000 et 2000 eV ; les ions et les neutres étudiés dérivent de CH_4 , NH_3 , H_2O et les collisions ont lieu dans des cibles d'azote).

- Spectres des particules réionisées et discussion du problème de la dissociation dans les chambres de collision.

II.51 - Sections efficaces de formation de neutres par échange de charge

Nous mesurons, en fonction de la pression du gaz cible (N_2), l'intensité de tous les neutres formés à partir d'un ion donné et nous en déduisons la section efficace de formation des neutres. Cette section efficace est une des composantes de la section efficace d'atténuation d'un faisceau d'ions à la traversée d'une cible gazeuse et nous utilisons ces résultats pour discuter ceux obtenus sur les mesures d'atténuation de faisceaux d'ions (II.53).

II.511 - Mode opératoire

Le multiplicateur à électrons est placé dans l'axe longitudinal des chambres de collisions et nous permet d'enregistrer :

- le signal ionique initial I_0 , avec dans la chambre III la pression du gaz résiduel des enceintes, puis après mise sous tension du déflecteur électrostatique C' ,

- l'évolution du signal neutre N en fonction de la pression d'azote dans la chambre III.

La pente à l'origine des courbes obtenues (II-433) a pour équation $N = I_0 \sigma_n n l$; elle permet donc d'obtenir σ_n . Les valeurs expérimentales de σ_n obtenues à partir des valeurs brutes de N sont corrigées par division par G_n/G_i : rapport, pour une énergie donnée des particules incidentes, des gains du multiplicateur à électrons pour les neutres et pour les ions (chapitre I-43).

La reproductibilité des résultats obtenus est de 5 %, la précision admise compte tenu des erreurs systématiques dues aux mesures de pression et à l'étalonnage du multiplicateur est de 30 %

II.512 - Résultats expérimentaux

Le tableau (II-5) résume les résultats obtenus à trois énergies différentes avec les ions dérivés de CH_4 , NH_3 et H_2O .

Nous avons fait figurer dans la colonne de droite la grandeur ΔE qui représente la différence entre les potentiels d'ionisation de l'azote et des particules considérées.

II.513 - Comparaison avec les résultats de la littérature

Les résultats de LINDHOLM (46) et de ABBE (42) obtenus à l'aide d'un spectromètre de masse à deux étages, ceux de SMITH (50) obtenus par la méthode de collections des charges, concernant les réactions du type $\bar{X}^+ + N_2 \rightarrow \bar{X} + N_2^+$ peuvent être directement comparés aux nôtres. Nous remarquons sur le tableau (II-6) qui résume les résultats obtenus par

.../...

Ion incident \ Energie en eV	1000	1500	2000	ΔE (eV)
CH_4^+	0,9	1,3	2	2,45
CH_3^+	1,7	1,8	3,7	5,65
CH_2^+	2,4	3,2	6	3,65
CH^+	5,4	6	9,9	4,42
C^+	13,5	17	21	4,29
NH_4^+	0,2	0,3	0,4	-
NH_3^+	0,44	1,7	1,7	5,03
NH_2^+	1,1	2,1	5,5	4,15
NH^+	8,4	10,5	16,5	2,45
N^+	9,8	17	27	1,01
OH_3^+	0,15	0,35	0,6	-
OH_2^+	4,8	7,8	9,6	2,94
OH^+	11	19	21	2,37
O^+	57	77	86	1,94

Tableau II-5 - Sections efficaces de production de neutres par échange de charge dans N_2 - Unité : 10^{-17} cm^2

les différents auteurs et ceux du présent travail, qu'à 2000 eV pour les réactions de neutralisation de O^+ dans N_2 , il existe une bonne concordance entre les résultats mais qu'à 1000 eV des écarts importants apparaissent. De même pour les réactions de neutralisation de N^+ , si à 2000 eV les résultats de ABBE sont en accord avec les nôtres, un écart important est à signaler entre ceux de SMITH et ceux du présent travail. Nous pensons cependant que l'ordre de grandeur des écarts observés peut s'expliquer du fait que nous utilisons des particules N^+ et O^+ provenant de l'ionisation de NH_3 et H_2O et non de celle de O_2 et N_2 . Les résultats de LINDHOLM obtenus à 900 eV avec des ions atomiques O^+ de différentes provenances montrent qu'en effet, des écarts importants peuvent apparaître de ce seul fait. LINDHOLM fait remarquer que ce sont sans doute des états différents dans l'excitation des ions O^+ qui sont la cause de ces différences.

.../...

Energie Ion eV incident		900	1000	1500	2000	
O ⁺ de	CO	12				LINDHOLM (46)
	N ₂ O	76				LINDHOLM (46)
	CO ₂	39				LINDHOLM (46)
	H ₂ O		57	77	86	Présent travail
	O ₂		96		82	ABBE (42)
	O ₂		85		89	SMITH (50)
N ⁺ de	N ₂	21				LINDHOLM (46)
	N ₂				29	ABBE (42)
	N ₂		50	55	60	SMITH (50)
	NH ₃		9,8	17	27	Présent travail

Tableau II-6 - Section efficace de la réaction
 $\bar{X}^+ + N_2 \rightarrow X + N_2^+$ (10^{-17} cm^2)

LINDHOLM : méthode du spectromètre de masse à 2 étages
 ABBE : méthode du spectromètre de masse à 2 étages
 SMITH : méthode de collection des charges
 Présent travail : mesure directe sur le faisceau neutre

II.514 - Discussion des résultats

Deux paramètres, l'énergie cinétique et le nombre d'atomes d'hydrogène liés à l'atome central jouent un rôle important ; leurs variations entraînent des variations très nettes des sections efficaces de formation de particules neutres. En passant de 1000 à 2000 eV, les sections mesurées sont multipliées dans tous les cas par un facteur de l'ordre de 2. D'autre part, lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène liés à l'atome central C⁺, O⁺, N⁺ croît, la section efficace va en décroissant très fortement. A 1000 eV de C⁺ à CH₄⁺, les sections efficaces diffèrent d'un facteur 15, de N⁺ à NH₄⁺ d'un facteur 50 et de O⁺ à OH₃⁺ d'un facteur voisin de 300.

II-5141 - Comparaison avec les résultats prévus par la théorie de MASSEY

Dans tous les cas envisagés, la valeur ΔE correspond à un défaut d'énergie lors du transfert de charge. Si l'on se réfère à la théorie quasi adiabatique de MASSEY (45) dont nous avons énoncé les résultats au paragraphe II-422, les sections efficaces maximales doivent être obtenues pour une énergie cinétique T* vérifiant la relation ;

.../...

$$T^* = 0,85 (\Delta E)^2 m l^2 \quad (\text{conséquence I de la théorie})$$

avec m : masse molaire du projectile en grammes

l : distance d'interaction entre le projectile et la cible (en unité $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$).

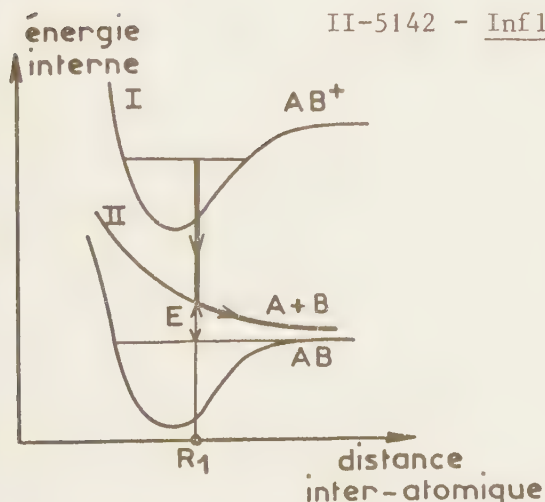
l est une distance mal définie, ce qui rend difficile l'application de la formule ci-dessus; cette distance est cependant de l'ordre de quelques $\text{\AA}$ (34). Ainsi, si on admet pour l une valeur de l'ordre de $3 \text{ \AA}$, toutes les valeurs T^* calculées pour les valeurs ΔE du tableau II-5 sont supérieures à 2000 eV ce qui permet d'expliquer la croissance des sections efficaces de neutralisation avec l'énergie cinétique. Dans le cas de l'ion N^+ pour lequel $\Delta E = 1,01 \text{ eV}$, pour interpréter la croissance observée aussi dans ce cas, nous sommes amenés à penser que la valeur ΔE réelle du processus de neutralisation doit être supérieure à $1,01 \text{ eV}$.

La conséquence II de la théorie quasi adiabatique de MASSEY est la suivante : les sections efficaces de formation de neutres sont d'autant plus grandes que ΔE est petit. Nos résultats expérimentaux montrent bien cette variation lorsque l'on passe de N^+ à NH_4^+ et de O^+ à OH_3^+ , mais ce n'est plus le cas dans la série des ions dérivés du méthane ni même lorsque l'on fait des comparaisons entre ions de différentes séries. Deux interprétations peuvent être données à ces divergences.

D'une part, les valeurs ΔE du tableau II-5 correspondent à des différences de potentiels d'ionisation entre deux particules supposées dans leur état fondamental. Si pour l'azote de la cible cette hypothèse peut être garantie, il n'en va plus de même avec les ions produits dans notre source ionique, ceux-ci pouvant très bien se trouver excités électroniquement (4).

D'autre part, on peut interpréter qualitativement les résultats et les sens de variation obtenus en prenant en considération les phénomènes de dissociation qui peuvent intervenir lors de la neutralisation et provoquer des modifications dans les trajectoires des neutres formés.

II-5142 - Influence des phénomènes de dissociation



Considérons un ion diatomique AB^+ dans un état liant I avec une distance interatomique R_1 , passant dans un état anti-liant II après collision neutralisante (Fig. II-9). Les deux fragments reçoivent une énergie E : différence d'énergie interne pour le système AB dans l'état II, quand R passe de R_1 à l'infini.

Cette énergie est répartie entre les deux fragments de façon à laisser inchangée de la trajectoire du centre de gravité

.../...

Fig. II-9 -

du système, ce qui se traduit par l'écriture vectorielle :

$$m_1 \vec{u}_1 + m_2 \vec{u}_2 = 0$$

m_1 et m_2 sont les masses respectives de A et B, $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ les vitesses acquises par dissipation de l'énergie E. La figure II-10 représente le schéma vectoriel de cette dissociation.

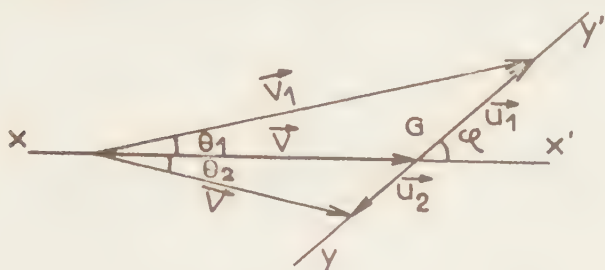


Fig. II-10 -

Sur l'axe XX' lié au dispositif expérimental, $\vec{v}$ représente le vecteur vitesse du centre de gravité G de l'ion AB^+ avant collision. YY' est l'axe internucléaire de AB durant la collision, $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ sont les vecteurs vitesses des particules A et B après dissociation. Les équations dont on dispose pour déterminer les angles θ_1 et θ_2 caractéristiques de la

divergence produite, sont les suivantes :

$$m_1 u_1 = m_2 u_2$$

$$1/2 m_1 u_1^2 + 1/2 m_2 u_2^2 = E$$

$$\theta_1 = \frac{u_1 \sin \varphi}{v}$$

$$\theta_2 = \frac{u_2 \sin \varphi}{v}$$

Ces deux équations impliquent $u_1 \ll v$
 $u_2 \ll v$

Les solutions θ_1 et θ_2 s'écrivent :

$$\theta_1 = \left(\frac{2E}{2} \right)^{1/2} \times \frac{\sin \varphi}{v} \quad (2-6)$$

$$m_1 + \frac{m_1}{m_2}$$

$$\theta_2 = \left(\frac{2E}{2} \right)^{1/2} \times \frac{\sin \varphi}{v} \quad (2-9)$$

$$m_2 + \frac{m_2}{m_1}$$

Dans le cas d'une particule CH dont l'énergie initiale est de 1000 eV, les valeurs :

$$E = 1 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \varphi = \frac{\pi}{2}$$

conduisent à :

$$\theta_1 = 3^\circ$$

$$\theta_2 = 2,6 \cdot 10^{-2}$$

.../...

Ces déviations se traduisent par des écarts linéaires importants au niveau de la fente collectrice du multiplicateur à électrons.

Dans l'hypothèse d'une collision ayant lieu au centre de la chambre III, les valeurs θ_1 et θ_2 données ci-dessus, conduisent à des écarts l_1 et l_2 respectivement de 32 et 2,7 mm, importants devant les dimensions de la fente (4mm x 3/10mm).

Nous remarquons d'après les équations (2-8) et (2-9) que ces écarts :

- doivent diminuer quand v augmente, ce qui pour les ions polyatomiques expliquerait le sens de variation des sections efficaces en fonction de l'énergie ;

- doivent a priori, augmenter lorsqu'on envisage des processus de dissociation de plus en plus complexes, ce qui correspondrait à la décroissance des sections efficaces en passant du composé sans hydrogène au composé le plus hydrogéné.

II.515 - Conclusion

Les critères de la théorie de MASSEY nous permettent d'interpréter la croissance de la section efficace de formation de neutres avec l'énergie, ce qui nous laisse supposer que dans tous les cas, les valeurs réelles de ΔE correspondent à un défaut d'énergie.

Les phénomènes de dégradation peuvent expliquer la diminution des sections efficaces avec l'augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène liés à l'atome central et de ce fait, la divergence observée avec la conséquence II de la théorie de MASSEY. Ce résultat est important puisqu'il nous conduit à penser qu'un phénomène de dissociation intervient de façon importante au cours de la neutralisation. De ce fait, les sections mesurées dans le cas des ions polyatomiques ne peuvent être considérées comme des sections totales d'échange de charge, (une partie des neutres produits ne pouvant être collectés) et les faisceaux produits doivent être des mélanges complexes de particules neutres.

II.52 - Sections efficaces de dissociation d'ions en ions plus légers par collision dans N_2

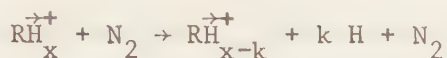
Les phénomènes de dissociation contribuent aussi à l'atténuation d'un faisceau d'ions à la traversée d'une cible gazeuse. Les sections efficaces mesurées constituent un des éléments permettant de discuter les résultats sur l'atténuation totale des faisceaux d'ions que nous présentons au paragraphe II.53.

II.521 - Mode opératoire

La chambre III est utilisée comme chambre de collision ; l'appareillage muni des deux tubes séparateurs T_1 et T_2 permet de mesurer

.../...

l'intensité des ions $\text{RH}_{\text{x-k}}^+$ produits dans des réactions du type :



Comme nous le précisons au chapitre II.432, la pente à l'origine de la courbe d'apparition des ions $\text{RH}_{\text{x-k}}$ en fonction de n , a pour équation :

$$I_d = I_o \sigma_d n l$$

Elle permet donc de déterminer la section efficace de dissociation σ_d quand on connaît les intensités I_d des ions $\text{RH}_{\text{x-k}}^+$ et I_o des ions RH_{x}^+ incidents.

La largeur des pics fragments variant d'un ion à l'autre et étant beaucoup plus grande que celle du pic parent, nous avons été amenés à mesurer I_d et I_o , non pas en repérant un niveau de signal au sommet d'un pic, mais en opérant un balayage magnétique au niveau du tube T_2 et en tenant compte de la surface des pics. Nous représentons sur la figure II-11 le type de courbes expérimentales obtenues. Nous n'avons pas décelé les réactions de dissociation du type $\text{RH}_{\text{x}}^+ \rightarrow \text{RH}_{\text{x-k}}^+ + k \text{ H}^+$; la dispersion des ions H^+ produits ne permettant d'en collecter qu'une faible fraction non mesurable (44).

La reproductibilité de nos mesures n'est que de 10 %. La précision admise pour les valeurs de σ_d compte tenu des erreurs systématiques dans la détermination des pressions et de la longueur de la chambre de collision est de 25 %.

II.522 - Résultats expérimentaux

Les tableaux (II-7, 8 et 9) rassemblent les résultats expérimentaux obtenus aux trois énergies 1000, 1500 et 2000 eV ; le gaz cible étant l'azote. Nous avons porté dans la colonne de droite l'énergie ΔE qu'il est nécessaire de fournir aux systèmes envisagés pour obtenir la dégradation de l'ion parent en un ion fragment et en atomes d'hydrogène. Les données thermodynamiques (47,48) utilisées pour le calcul de E , sont données dans l'annexe et un exemple de calcul est décrit.

.../...

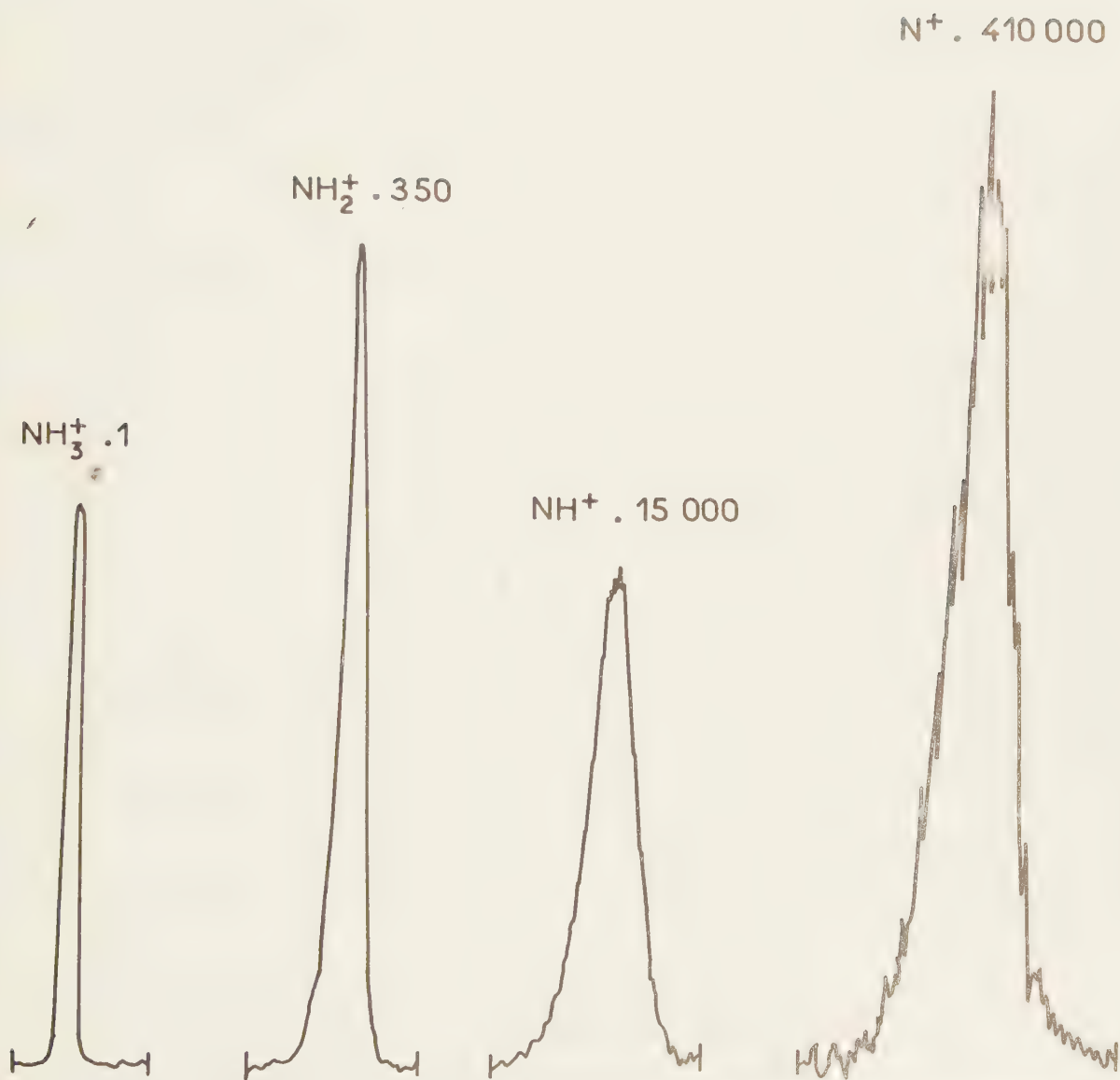


Fig. II-11 - Spectre de dissociation de NH_3^+ dans H_2 .
 Pic parent: NH_3^+ - Pics fragments: NH_2^+ , NH^+ , N^+ .
 $P_{\text{III}} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ Torr

Nos résultats : Dissociation dans N ₂				Résultats de KUPRIYANOV Dissociation dans l'air			
Proces- sus de dissociation	Energie en eV	1000	1500	2000	2800	3500	ΔE en eV
CH ₅ ⁺ →	CH ₄ ⁺	4,1 10 ⁻¹⁸	6,6 10 ⁻¹⁸	9,2 10 ⁻¹⁸	14 10 ⁻¹⁸		4,4
	CH ₃ ⁺	4,3 -	7,7 -	12,3 -	100		5,8
	CH ₂ ⁺	0,79 -	1,7 -	3,8 -	28		11,2
	CH ⁺	0,15 -	0,34 -	0,78 -	9		16,2
	C ⁺	0,038 -	0,08 -	0,21 -	3		19,7
CH ₄ ⁺ →	CH ₃ ⁺	10,3 10 ⁻¹⁷	10,7 10 ⁻¹⁷	12,2 10 ⁻¹⁷		58 10 ⁻¹⁷	1,3
	CH ₂ ⁺	2,4 -	3,2 -	4,9 -		32 -	6,9
	CH ⁺	0,31 -	0,42 -	0,77 -		19,8 -	11,8
	C ⁺	0,07 -	0,12 -	0,19 -		3,1 -	15,3
CH ₃ ⁺ →	CH ₂ ⁺	3,1 10 ⁻¹⁷	5,4 10 ⁻¹⁷	10,4 10 ⁻¹⁷		36 10 ⁻¹⁷	5,6
	CH ⁺	0,9 -	1,4 -	2,7 -		12 -	10,5
	C ⁺	0,14 -	0,22 -	0,48 -		3 -	14
CH ₂ ⁺ →	CH ⁺	3,9 10 ⁻¹⁷	4,4 10 ⁻¹⁷	7,6 10 ⁻¹⁷		21,3 10 ⁻¹⁷	4,9
	C ⁺	1,0 -	1,4 -	2,1 -		11 -	8,4
CH ⁺ →	C ⁺	3,3 10 ⁻¹⁷	4 10 ⁻¹⁷	6,5 10 ⁻¹⁷		20,2 10 ⁻¹⁷	3,4

Tableau II-7 - Sections efficaces (cm²) de dissociation des ions
dérivés du méthane.

Nos résultats : Dissociation dans N_2 Résultats de KUPRIYANOV
Dissociation dans l'air

Energie en eV	1000	1500	2000	3500	ΔE en eV
$NH_4^+ \rightarrow \begin{cases} NH_3^+ \\ NH_2^+ \\ NH^+ \\ N^+ \end{cases}$	$22 \cdot 10^{-19}$ 6,6 - 0,67 0,06	$32 \cdot 10^{-14}$ 12,1 - 1,4 - 0,14 -	$71 \cdot 10^{-19}$ 27 - 3,5 - 0,35 -		
$NH_3^+ \rightarrow \begin{cases} NH_2^+ \\ NH^+ \\ N^+ \end{cases}$	$6,3 \cdot 10^{-17}$ 0,2 - 0,02 -	$8,3 \cdot 10^{-17}$ 0,35 - 0,035 -	$10,5 \cdot 10^{-17}$ 0,5 - 0,038 -	$45,7 \cdot 10^{-17}$ 6,4 - 1,3 -	5,5 11,1 16,1
$NH_2^+ \rightarrow \begin{cases} NH^+ \\ N^+ \end{cases}$	$2,4 \cdot 10^{-17}$ 0,2 -	$2,9 \cdot 10^{-17}$ 0,24 -	$5 \cdot 10^{-17}$ 0,3 -	$20 \cdot 10^{-17}$ 3,5	5,6 10,6
$NH^+ \rightarrow N^+$	$4,9 \cdot 10^{-17}$	$5,3 \cdot 10^{-17}$	$6,2 \cdot 10^{-17}$	$25 \cdot 10^{-17}$	5

Tableau II-8 - Sections efficaces (cm^2) de dissociation des ions dérivés de l'ammoniac.Nos résultats : Dissociation dans N_2 Résultats de KUPRIYANOV
Dissociation dans l'air

Energie en eV	1000	1500	2000	3500	ΔE en eV
$OH_3^+ \rightarrow \begin{cases} OH_2^+ \\ OH^+ \\ O^+ \end{cases}$	$4,6 \cdot 10^{-19}$ $6 \cdot 10^{-20}$ - -	$9,5 \cdot 10^{-19}$ 1,75 - 0,04 -	$2 \cdot 10^{-18}$ $4 \cdot 10^{-19}$ 0,12 -		
$OH_2^+ \rightarrow \begin{cases} OH^+ \\ O^+ \end{cases}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$ 0,02 -	$2,4 \cdot 10^{-17}$ 0,04	$3 \cdot 10^{-17}$ 0,08 -	$23 \cdot 10^{-17}$ 1,4 -	5,6 10,5
$OH^+ \rightarrow O^+$	$0,2 \cdot 10^{-17}$	$0,48 \cdot 10^{-17}$	$0,77 \cdot 10^{-17}$	$13 \cdot 10^{-17}$	4,9

Tableau II-9 - Sections efficaces (cm^2) de dissociation des ions dérivés de l'eau.

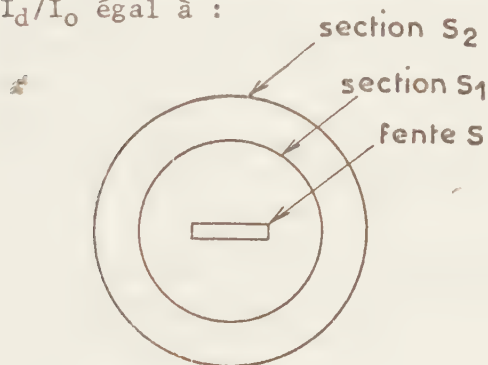
II.523 - Discussion des résultats

II-5231 - Géométrie de l'appareillage. Sections efficaces mesurées

La largeur des pics augmentant avec le nombre d'atomes d'hydrogène détachés de l'ion incident montre que de l'énergie cinétique peut être communiquée à l'ion fragment au cours du processus de dissociation.

Cette énergie supplémentaire, comme nous l'avons montré au chapitre précédent provoque une divergence du faisceau des ions fragments et rend impossible la collection de tous les ions produits. La grandeur mesurée dépend donc de la géométrie du système de réception et en particulier des différences existant entre les coefficients de collection de chaque ion.

Nous avons partiellement remédié à cet inconvénient en plaçant pas de fente à l'entrée du tube séparateur T_2 et en opérant un balayage magnétique pour la mesure des surfaces de pics. En effet, dans l'hypothèse simple de faisceaux cylindriques de section S_1 pour les ions parents et S_2 pour les ions fragments, au niveau de la fente d'entrée du tube T_2 , nous mesurerions comme le montre la figure (II-12) un rapport I_d/I_o égal à :

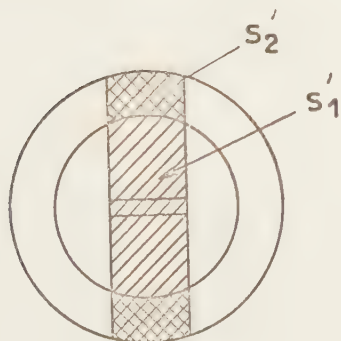


$$\left(\frac{I_d}{I_o}\right) = \frac{\frac{S}{S_2}}{\frac{S}{S_1}} \left(\frac{I_d}{I_o}\right)_{\text{réel}}$$

avec S surface de la fente d'entrée

Fig. II-12

Si l'on supprime cette fente et si l'on opère un balayage magnétique, nous aurons au niveau du collecteur, comme le montre la figure (II-13) :



$$\left(\frac{I_d}{I_o}\right)_{\text{mesuré}} = \left(\frac{I_d}{I_o}\right)_{\text{réel}} \times \left(\frac{S_1}{S_2}\right) \times \left(\frac{S_1' + S_2'}{S_1'}\right)$$

.../...

Fig. II-13

Les surfaces S_1 et S_2 correspondent aux sections des faisceaux qui passeront devant la fente S au cours du balayage magnétique.

$(S_1 + S_2)/S_1$ est plus grand que 1, on a donc un moyen de se rapprocher des valeurs réelles de I^+/I_0^+ , sans pourtant pouvoir prétendre mesurer des sections efficaces totales de dissociation (49).

II-5232 - Influence de l'énergie cinétique

Mise à part la réaction de dissociation de CH_4^+ en CH_3^+ , les sections efficaces augmentent toutes au moins d'un facteur 2 en passant de 1000 à 2000 eV. Cette croissance peut être expliquée si l'on se réfère à la théorie quasi adiabatique de MASSEY (45). La plupart des valeurs ΔE mises en jeu au cours de ces réactions de dissociation sont importantes et le maximum des sections efficaces ne peut être atteint que pour des énergies très supérieures à 2000 eV. On remarquera dans le cas de la réaction $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+$, la faible valeur de ΔE , qui expliquerait la faible variation de section efficace observée dans ce cas ; la valeur 2000 eV devrait correspondre à la position du maximum de section efficace, ce qui semble confirmé par les résultats de KUPRIANOV et PEROV (44) car ces derniers ont étudié cette section efficace à partir de 3500 eV et c'est une décroissance qu'ils observent en fonction de l'énergie cinétique. Dans tous les autres cas, les sections efficaces observées par ces auteurs augmentent pour des énergies inférieures à 20 KeV puis passent par des maxima. Ceux-ci sont d'autant plus éloignés dans l'échelle des énergies que le nombre d'atomes d'hydrogène dissociés est important ce qui correspond à une augmentation des valeurs de ΔE et vérifie donc bien le critère de MASSEY.

Comme nous le montrons à la section II-5142, une contribution aux variations observées peut être apportée aussi du fait, qu'avec l'augmentation d'énergie, la divergence du faisceau d'ions fragments doit diminuer, ce qui augmente d'autant la fraction des ions collectés.

II-5233 - Influence du nombre d'atomes d'hydrogène détachés

Les sections efficaces de dissociation diminuent lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène libérés augmente. De même la section efficace de formation de l'ion mono-atomique est d'autant plus forte que l'ion parent contient moins d'atomes d'hydrogène. Ainsi, en passant de la réaction $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+$ à la réaction $CH_4^+ \rightarrow C^+$ à 2000 eV, on trouve des sections efficaces différentes d'un facteur 60 et en passant de la réaction $CH_5^+ \rightarrow C^+$ à la réaction $CH^+ \rightarrow C^+$, la variation est d'un facteur 300.

Les valeurs de ΔE des tableaux (II-7, 8 et 9) correspondent bien à ce sens de variation. Une exception à cette règle : la réaction de dégradation de CH_5^+ en CH_3^+ se fait plus facilement que la réaction $CH_5^+ \rightarrow CH_4^+$. Dans ce cas particulier, le bon accord est rétabli si l'on envisage une dissociation du type $CH_5^+ \rightarrow CH_3^+ + H_2$, dont la valeur ΔE correspondante n'est que de 1,3 eV. Cet élément déjà obtenu par KUPRIYANOV (51) conduit à penser que la dissociation dans ce cas peut se faire avec départ d'une molécule d'hydrogène.

.../...

Energie cinétique en eV	1000	1500	2000
$\text{CH}_5^+ \rightarrow \begin{cases} \text{CH}_3^+ \\ \text{CH}_2^+ \\ \text{CH}^+ \\ \text{C}^+ \end{cases}$	114 21 4 1	91 20,2 4 1	59 18 3,7 1
$\text{CH}_4^+ \rightarrow \begin{cases} \text{CH}_3^+ \\ \text{CH}_2^+ \\ \text{CH}^+ \\ \text{C}^+ \end{cases}$	135 32 4,1 1	85 25 3,3 1	64 21 4 1
$\text{CH}_3^+ \rightarrow \begin{cases} \text{CH}_2^+ \\ \text{CH}^+ \\ \text{C}^+ \end{cases}$	22 6 1	24 6 1	22 5,6 1
$\text{CH}_2^+ \rightarrow \begin{cases} \text{CH}^+ \\ \text{C}^+ \end{cases}$	3,7 1	3,2 1	3,6 1
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \begin{cases} \text{NH}^+ \\ \text{N}^+ \end{cases}$	10 1	9,8 1	10 1
$\text{NH}_3^+ \rightarrow \begin{cases} \text{NH}^+ \\ \text{N}^+ \end{cases}$	11,7 1	10,2 1	13,2 1
$\text{NH}_2^+ \rightarrow \begin{cases} \text{NH}^+ \\ \text{N}^+ \end{cases}$	11,6 1	12 1	16 1
$\text{OH}_3^+ \rightarrow \begin{cases} \text{OH}^+ \\ \text{O}^+ \end{cases}$	- 1	44 1	32 1
$\text{OH}_2^+ \rightarrow \begin{cases} \text{OH}^+ \\ \text{O}^+ \end{cases}$	59 1	49 1	35 1

Tableau II-10 - Comparaison des spectres de dissociation des ions issus de CH_4 , NH_3 , H_2O (intensités ioniques en unités arbitraires)

II-5234 - Comparaison des spectres de dissociation des ions

Le tableau (II-10) contient des éléments des spectres de dissociation des ions CH_5^+ , CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , NH_4^+ , NH_3^+ , NH_2^+ , OH_3^+ , OH_2^+ obtenus à trois énergies différentes. La valeur unité a été donnée à priori à l'ion atomique de façon à permettre des comparaisons entre spectres.

On peut remarquer, qu'à une énergie donnée, les spectres des ions fragments C^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ présentent une nette similitude ; que le spectre soit obtenu à partir de la dégradation d'ions CH_5^+ ou CH_4^+ . De même, les intensités relatives des ions C^+ et CH^+ restent semblables ; que ces ions proviennent de la dissociation de CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ ou CH_5^+ . Des remarques identiques peuvent être faites dans le cas des ions issus de NH_3 ou H_2O . Ainsi, les spectres de dissociation d'ions complexes peuvent contenir les spectres de dissociation d'ions possédant un nombre inférieur d'atomes d'hydrogène au départ.

Ce résultat déjà observé par KUPRIYANOV (44) est interprété par ce dernier. L'hypothèse d'une dissociation due à une seule collision mais se faisant par étapes, est avancée. Les atomes d'hydrogène se sépareraient les uns après les autres de l'ion parent. Ceci suppose que l'état d'excitation de l'ion intermédiaire RH_x^+-k résultant d'un premier départ d'atomes d'hydrogène soit sensiblement le même que celui d'un ion RH_x^+-k immédiatement après sa collision avec la molécule cible.

II-5235 - Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature

Qualitativement, les variations des sections efficaces, observées en fonction de l'énergie cinétique et de l'énergie ΔE nécessaire à la dissociation, sont conformes à celles observées par d'autres auteurs (49,52) n'étudiant pas nécessairement la dissociation d'ions du même type.

Quantitativement, nous ne pouvons comparer nos résultats qu'à ceux de KUPRIYANOV (44) qui a aussi travaillé avec les ions issus de CH_4 , NH_3 et H_2O (mis à part NH_4^+ et OH_3^+). La comparaison est cependant délicate puisque la plus faible énergie utilisée par ce dernier est de 3500 eV (2800 pour CH_5^+) et le gaz introduit dans la chambre de collision, de l'air, du néon ou du deutérium. Les résultats de cet auteur sont reportés dans les tableaux (II-7, 8 et 9) dans le cas de l'air utilisé comme gaz cible. En extrapolant nos résultats jusqu'à 3500 eV, on observe que les sections efficaces mesurées par KUPRIYANOV sont plus grandes que celles que nous avons obtenues et que pour ce dernier, la décroissance des sections efficaces en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène arrachés, est moins forte que dans notre cas, ce qui se traduit par des spectres de dissociations (homologues de ceux présentés au tableau) où les écarts entre ions sont moins importants. Ceci s'explique si l'on considère que cet auteur a travaillé avec des fentes de collection de largeur variable lui permettant toujours de mesurer des courants d'ions fragments maximal, c'est à dire d'être moins sensibles à la dispersion du faisceau causée surtout pour les dissociations importantes et de mesurer ainsi des sections totales de dissociation. D'autre part, la présence d'oxygène dans la cible utilisée par KUPRIYANOV peut, elle aussi, notablement modifier les résultats et expliquer les écarts observés.

II.53 - Sections efficaces d'atténuation d'ions moléculaires à la traversée d'une cible gazeuse

II.531 - Mode opératoire

La chambre III est utilisée comme chambre de collision ; l'appareillage est muni des deux tubes séparateurs T_2 et T_1 et l'intensité I d'un faisceau ionique est mesurée à différentes pressions d'azote dans la chambre de collision. La section efficace σ_2 d'atténuation des ions, est déterminée à partir de l'expression $\text{Log } I/I_0 = -\sigma_2 nl$. La reproductibilité des résultats est de l'ordre de 2 %, mais la précision admise compte tenu des erreurs systématiques dues aux mesures de pression est de 20 %.

II.532 - Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (II-11) ; nous avons porté dans la colonne de droite la grandeur ΔE : différence entre les potentiels d'ionisation $E(RH_x^+ - RH)$ et $E(N_2^+ - N_2)$.

Ion incident \ Energie (eV)	1000	1500	2000	ΔE (eV)
CH_4^+	17,1	16,6	15,2	2,45
CH_3^+	16	14,3	13,1	5,65
CH_2^+	13,2	12,3	10,4	3,65
CH^+	10,1	10,3	8,7	4,42
NH_3^+	15,7	14,4	12,3	5,03
NH_2^+	12,8	11,7	10,7	4,15
NH^+	10,9	10,6	9,7	2,45
OH_2^+	13,9	13	11,8	2,94
OH^+	12,1	10,8	10,3	2,37

Tableau II-11 - Sections efficaces d'atténuation dans N_2 , des ions dérivés du méthane, de l'eau et de l'ammoniac (10^{-16} cm^2)

.../...

II.533 - Discussion des résultats

II-5331 - Influence de l'énergie cinétique

La précision de nos mesures est suffisante pour remarquer une décroissance de la section efficace d'atténuation en fonction de l'énergie cinétique. Dans tous les cas étudiés, cette variation est de l'ordre de 10 à 25 % en passant de 1000 à 2000 eV.

Les deux processus de neutralisation et de dissociation, étudiés aux sections II-51 et II-52, contribuent à l'atténuation des faisceaux et présentent un sens de variation de section efficace, inverse de celui observé pour l'atténuation totale. Le troisième facteur d'atténuation, important dans notre domaine d'énergie et pour notre dispositif expérimental, est la dispersion par collision élastique. Nos conditions expérimentales ne nous permettent pas d'affirmer que les sections efficaces mesurées pour la dissociation et la neutralisation sont des sections efficaces totales. Les ordres de grandeur obtenus ainsi que les sens de variations en fonction de l'énergie sont cependant satisfaisants si l'on se réfère à la littérature (46,42,50) pour la neutralisation et aux travaux de KUPRIYANOV (44) pour la dissociation. Si pour chaque ion nous faisons la différence entre sa section efficace d'atténuation dans N_2 et la somme de ses sections efficaces de neutralisation et de dissociation, nous obtenons les valeurs du tableau (II-12) qui peuvent en première approximation être assimilées aux sections efficaces de dispersion par collision élastique. Ces valeurs sont grandes devant les sections efficaces de dissociation et de neutralisation et l'on peut dire que l'atténuation des faisceaux d'ions considérés dépend pour une part importante des phénomènes de collision élastique quand les réactions d'échange de charge font intervenir des valeurs importantes de ΔE .

Le phénomène de dispersion par collision élastique étant prépondérant, la loi de variation des sections efficaces d'atténuation en fonction de l'énergie doit être identique à celle suivie par les sections efficaces de dispersion par collision élastique. La décroissance observée ainsi que les ordres de grandeurs observés sont en bon accord avec les résultats obtenus par AMDUR et CRAMER (53,54), dans un domaine d'énergie voisin mais avec des ions et des cibles de nature différente.

II-5332 - Influence du nombre d'atomes d'hydrogène de l'ion incident

Les résultats du tableau II-11 montrent nettement que la section efficace d'atténuation des ions augmente avec le nombre d'atomes d'hydrogène de l'ion. La même remarque est à faire si l'on considère les résultats du tableau II-12. Ceci est un nouvel élément qui nous conduit à penser que la section d'atténuation observée est bien, pour une part importante, due aux collisions élastiques, pour lesquelles les facteurs stériques peuvent jouer un rôle important.

.../...

Ion incident	Energie			
		1000	1500	2000
CH_4^+		15,7	15,1	13,3
CH_3^+		15,4	13,4	11,4
CH_2^+		12,5	11,4	8,8
CH^+		9,2	9,3	7,1
OH_2^+		13,3	12	10,6
OH^+		11,1	8,9	8,1
NH_3^+		15	13,4	11
NH_2^+		12,4	11,2	9,6
NH^+		9,6	9	7,5

Tableau II-12 - Sections efficaces de dispersion par collision élastique dans N_2 (10^{-16} cm^2)

Sections calculées : dispersion = atténuation - (neutralisation + dissociation)

II.54 - Sections efficaces d'atténuation de neutres moléculaires à la traversée d'une cible gazeuse

II.541 - Introduction

Les particules dont nous étudions les sections efficaces d'atténuation dans N_2 , entre 1000 et 2000 eV, sont obtenues par échange de charge à partir des ions issus du méthane, de l'ammoniac et de l'eau. Nous avons vu dans l'exposé du principe d'obtention des sections efficaces du chapitre II.4312 que seule, la courbe représentative de l'intensité I des neutres réionisés en fonction de la densité moléculaire du gaz admis dans la chambre de réionisation permettait d'obtenir la section efficace d'atténuation du neutre donnant naissance au courant I .

L'équation de cette courbe s'écrit :

$$I = \frac{N_o \sigma_a}{\sigma_1 - \sigma_2} (e^{-\sigma_2 n l} - e^{-\sigma_1 n l}) \quad (2-4)$$

Nous nous sommes proposés en utilisant un calculateur (IBM 1130)

.../...

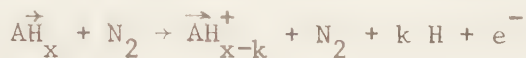
de déterminer les couples de valeurs $N_0\sigma_a/\sigma_1-\sigma_2$ et σ_1 qui rendent compte le mieux possible des points expérimentaux obtenus. Le programme de cette optimisation a été réalisé par Mlle C. ROY.

Remarque

Les courbes expérimentales, que nous nous proposons d'étudier dans cette section, correspondent aux réactions de réionisation du type :



La particule $\vec{AH}_x^+$ est le produit de la réionisation directe du neutre AH_x dont on étudie la section efficace d'atténuation dans N_2 . L'étude de l'intensité des ions AH_{x-k}^+ dans une réaction du type :



ne permet pas d'obtenir la même section efficace relative à AH_x car l'équation (2-4) n'est plus justifiée ; en effet, la provenance de AH_{x-k} peut être d'origines multiples :

- réionisation simple dans III de AH_{x-k} formé dans II,
- réionisation avec dissociation de AH_x , AH_{x-1} , ... AH_{x-k+1} , formés dans II,
- dissociation au cours d'une deuxième collision dans III des ions AH_x^+ , AH_{x-1}^+ , ... AH_{x-k+1}^+ , produits par une réionisation dans III,

et quel que soit le processus envisagé, la masse apparente de AH_{x-k}^+ sera toujours la même puisque dans tous les cas son énergie cinétique, aux énergies de dissociation près, est égale à :

$$E_{\text{cinétique de } AH_x^+ \text{ incident}} \times \frac{m_{AH_{x-k}^+}}{m_{AH_x^+}}$$

II.542 - Test de la méthode

La méthode envisagée pour les particules neutres moléculaires, décrite dans l'introduction de ce chapitre, est applicable dans le cas des particules neutres monoatomiques. Pour ces dernières, nous disposons donc de deux méthodes pour déterminer σ_1 : la méthode précédente, "indirecte", par mesure de l'intensité du faisceau réionisé et la méthode, "directe", basée comme dans le cas des ions sur des mesures d'atténuation de faisceaux purs. Ainsi la comparaison des résultats obtenus pour les atomes C, N, O par les deux méthodes constitue un premier test.

L'équation (24) n'est pas spécifique du processus de réionisation ; une équation de ce type peut être écrite chaque fois que l'on étudie l'apparition d'une espèce rapide produite par une seule collision dans une chambre. Ainsi les équations d'apparition :

- d'ions fragments par dissociation
- de neutres par neutralisation d'ions s'écrivent aussi (II-43).

.../...

- pour la dissociation

$$I_d = \frac{I_o \sigma_d}{\sigma_2 - \sigma_2'} (e^{-\sigma_2' nl} - e^{-\sigma_2 nl}) \quad (2-6)$$

- pour la neutralisation (21)

$$N = \frac{I_o^+ \sigma_n}{\sigma_1 - \sigma_2} (e^{-\sigma_2 nl} - e^{-\sigma_1 nl}) \quad (2-7)$$

avec :

- σ_d : section efficace de dissociation
- σ_n : section efficace de neutralisation
- σ_1 : section efficace d'atténuation du neutre formé
- σ_2 : section efficace d'atténuation du faisceau réionisé
- σ_2' : section efficace d'atténuation de l'ion fragment

Les sections efficaces σ_2' et σ_2 sont relatives à des ions dont on sait toujours produire des faisceaux purs. Une des sections étant mesurée par atténuation directe, l'autre pourra l'être par deux voies différentes : méthode "directe" par mesures d'atténuation et méthode "indirecte" basée sur l'exploitation des courbes d'apparition du type (2-6).

Les sections efficaces σ_2 ou σ_1 de l'équation (2-7) pourront dans le cas de neutres atomiques être obtenues aussi par les deux méthodes quand σ_1 ou σ_2 aura été préalablement déterminé par mesure d'atténuation directe.

Des expériences utilisant chacun des processus cités ont été faites :

- réionisation $C \rightarrow C^+$, $N \rightarrow N^+$, $O \rightarrow O^+$
- neutralisation $A^+ \rightarrow A_0$
- dissociation $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-13.

Energie eV	1000	1300	1000	1000	1400
	C	N	O	Ar	CH ₃ ⁺
Méthode directe (atténuation)	6,6	6,5	7,5	13	14,5
Méthode indirecte (apparition)	5,4	6	5,7	11,6	12

Tableau II-13 - Sections efficaces d'atténuation (10^{-16} cm^2) de neutres atomiques et d'ions dans N_2 , obtenues par 2 méthodes différentes

.../...

Alors que les sections efficaces sont obtenues avec une reproductibilité de 2 % par mesure d'atténuation "directe", la méthode "indirecte" ne nous permet d'obtenir des résultats reproductibles qu'à 15 % près ; la précision totale admise étant de 30 %.

Il apparait que les valeurs mesurées par la méthode "indirecte" sont systématiquement inférieures de 10 à 20 %, à celles obtenues par atténuation directe. Nous n'avons pas déterminé la cause de cet écart systématique, mais compte tenu du fait que ce sont deux phénomènes différents qui ont été mesurés et que les techniques d'exploitation des résultats expérimentaux sont, elles aussi, différentes, nous avons considéré que l'accord entre les deux méthodes était satisfaisant et nous avons été conduits à entreprendre des mesures concernant les différents neutres moléculaires issus des ions dérivés du méthane, de l'ammoniac et de l'eau.

II.543 - Résultats expérimentaux

Nous avons porté les résultats expérimentaux obtenus dans les tableaux (II-14), ainsi que les résultats concernant les ions, obtenus au chapitre II.53. La figure (II-14) représente deux exemples de courbes optimisées avec les points expérimentaux correspondants.

Particule incidente	Energie (eV)	1000	1500	2000
CH_4^+		17,1	16,6	15,2
CH_4			7,3	8,5
CH_3^+		16	14,3	13,1
CH_3		7,6	7,4	7,5
CH_2^+		13,2	12,3	10,4
CH_2		7	6,3	8,5
CH^+		10,1	10,3	8,7
CH		7,6	7	7,3

Ions et neutres dérivés de CH_4

.../...

Particule incidente \ Energie (eV)	1000	1500	2000
NH_3^+	15,7	14,4	12,3
NH_3	3,7	4,4	5
NH_2^+	12,8	11,7	10,7
NH_2	6,3	7,3	6,7
NH^+	10,9	10,6	9,7
NH	6,7	5,4	5,9

Ions et neutres dérivés de NH_3

Particule incidente \ Energie (eV)	1000	1500	2000
OH_2^+	13,9	13	11,8
OH_2	2,9	4	5,3
OH^+	12,1	10,8	10,3
OH	4,3	6,1	6,5

Ions et neutres dérivés de H_2O

Tableaux II-14 - Sections efficaces d'atténuation (10^{-16} cm^2)
des ions et des neutres dans une cible d'azote

II.544 - Discussion des résultats

Nous ne pouvons pas donner dans les tableaux (II-14) les résultats concernant CH_4 à 1000 eV et NH_4 et H_3O , l'intensité des courants de particules réionisées étant trop faible dans ces différents cas pour obtenir avec une précision satisfaisante la courbe $I = f(n)$. Nous avons cependant détecté pour ces différentes molécules les pics de particules réionisées correspondants (cf. II-3).

.../...

intensité du
faisceau réionisé
(unités arbitraires)

5



I. Réaction de dissociation $\text{CH}_4^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{N}_2 + \text{H} \quad (1400 \text{ eV})$
 II. Réaction de réionisation $\text{C}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}^+ + \text{N}_2 + \text{e}^- \quad (1000 \text{ eV})$

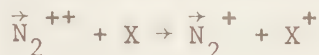
pression dans III
mm Hg $\times 10^{-3}$

Fig. II - 14 - Obtention des sections efficaces d'atténuation de neutres moléculaires, par la méthode indirecte (Optimisation).

• Points expérimentaux.

— Courbes optimisées.

Divers auteurs ont exploité des courbes du type (2-4) et recherché les paramètres qui interviennent, par optimisation ou par résolution graphique de l'équation (2-5) fournie par la position du maximum. A.M. PEERS (55,56) a étudié des sections efficaces d'atténuation d'ions secondaires formés par réactions ions-molécules à basse énergie dans la source d'un spectromètre de masse ; cet auteur ne donne pas la précision avec laquelle les résultats sont obtenus. SAVAGE et WITTERBORN (57) ont étudié la section efficace de la réaction d'échange de charge :



Ces auteurs estiment que la précision de leurs résultats est voisine de 30 %, en tenant compte de l'erreur systématique qui peut être introduite par la méthode de mesure des pressions et de l'erreur apportée par la méthode d'optimisation. La reproductibilité de nos résultats (± 15 %) rend difficile la discussion des valeurs du tableau (II-14) et en particulier nous ne pouvons plus faire de constatations précises en ce qui concerne les lois de variation des sections efficaces obtenues en fonction de l'énergie cinétique et du nombre d'atomes d'hydrogène des molécules. Il apparaît cependant que les sections efficaces d'atténuation de NH_3 et H_2O augmentent avec l'énergie et que ces sections sont inférieures pour NH_3 à celles de NH_2 et NH et pour H_2O à celles de OH . Pour les autres radicaux, aucune variation supérieure à 20 %, donc significative, n'est observée.

Comme pour les ions, l'atténuation des neutres peut être produite par plusieurs phénomènes : dispersion par collisions élastiques, dissociation, ionisation. Chacun de ces processus ne peut être étudié séparément que si l'on connaît l'intensité réelle du faisceau neutre de départ, ce qui n'est pas le cas puisque nous sommes seulement en mesure de connaître l'intensité totale d'un faisceau mêlé. Un phénomène de dissociation ou d'ionisation, important, pourrait expliquer une augmentation de la section efficace en fonction de l'énergie, observée pour NH_3 et H_2O ; la prédominance de la dispersion par collision élastique conduirait à une diminution de cette section efficace (cf. II.53). On remarquera d'autre part, que toutes les sections efficaces obtenues sont inférieures à celles des ions correspondants.

Le principal intérêt de notre méthode, en dehors du fait qu'elle permet d'atteindre des constantes physiques de molécules que l'on ne sait pas produire à l'état pur, est de permettre le calcul a priori de la pression nécessaire, dans la chambre II où l'on produit les neutres, pour obtenir le maximum d'intensité pour une espèce neutre donnée. Les deux équations (2-5) et (2-7) contiennent la même différence d'exponentielles :

$$(e^{-\sigma_2 n l} - e^{-\sigma_1 n l})$$

La connaissance de σ_2 et σ_1 permet donc, pour une longueur de chambre l donnée, de déterminer n pour obtenir le maximum de cette expression.

$$y' = 0 \rightarrow \sigma_2 e^{-\sigma_2 n l} = \sigma_1 e^{-\sigma_1 n l}$$

.../...

$$\text{d'où} \quad n = \left(\log \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) \times \frac{1}{\sigma_1 1 - \sigma_2 1}$$

$$\text{avec} \quad p = 10^{-3} \text{ torr} \approx n = 3,29 \cdot 10^{13} \text{ mol/cm}^3$$

Les valeurs des tableaux (II-14) conduisent pour $l = 5,9 \text{ cm}$ (chambre II) aux pressions optimales du tableau II-15.

Particules neutres	Energie (eV)	1000	1500	2000
CH ₄			4,5	4,4
CH ₃		4,5	4,8	5,1
CH ₂		3,1	5,7	5,4
CH		5,85	6	6,3
NH ₃		6,2	6,1	6,35
NH ₂		5,6	5,5	6
NH		5,9	6,7	6,7
OH ₂		7,3	6,8	6,3
OH		6,8	6,2	6,3

Tableau II-15 - Pressions dans la chambre III permettant d'obtenir les intensités maxima de particules neutres (10^{-3} mm Hg)

II.55 - Spectre de réionisation dissociative du faisceau de neutres mêlés

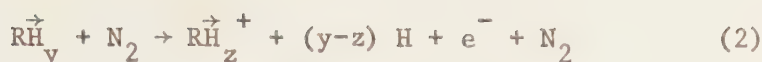
II.551 - Exposé du problème

Considérons à nouveau un faisceau d'ion primaire pur : $\vec{RH}_x^+$ qui est neutralisé, et partiellement dissocié, dans la "chambre de neutralisation" (chambre n° II) selon le processus :



Le faisceau de neutres mêlés, issu de cette chambre, est ensuite réionisé, et partiellement dissocié, dans la "chambre de réionisation" (chambre n° III) selon le processus :

.../...



Le spectre de réionisation dissociative du faisceau de neutres mêlés formés à partir de l'ion primaire $\vec{RH}_x^+$ est constitué par l'ensemble des ions $\vec{RH}_z^+$, où z a toutes les valeurs possibles entre 0 et x . Au chapitre II-3 nous avons montré que l'on obtenait effectivement des pics de particules réionisées, correspondant aux différentes valeurs possibles de z , ce qui est bien la preuve que des phénomènes de dissociation se produisent soit par l'un ou l'autre, soit par les deux processus décrits ci-dessus.

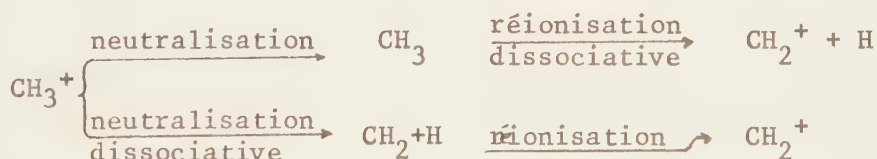
Nous n'avons aucun moyen de faire l'analyse directe du faisceau de neutres intermédiaire : autrement dit, nous ignorons complètement quels sont les neutres $\vec{RH}_y$ qui donnent naissance à un ion $\vec{RH}_z^+$ donné.

Nous pouvons imaginer deux cas extrêmes :

1) $y = x$: le faisceau de neutres serait formé du neutre pur $\vec{RH}_x$ et la dissociation aurait lieu exclusivement dans la chambre de réionisation.

2) $y = z$: la dissociation aurait lieu exclusivement dans la chambre de neutralisation et le faisceau de neutres mêlés serait réionisé sans dissociation.

Par exemple pour la formation des ions $\vec{CH}_2^+$ à partir de l'ion primaire $\vec{CH}_3^+$, on aurait :



Nous présentons dans le paragraphe suivant, les résultats expérimentaux obtenus sur ces spectres de réionisation dissociative du faisceau de neutres mêlés. Ces résultats nous conduisent à penser, sans toutefois être affirmatifs, que les phénomènes de dissociation se produisent de façon prépondérante par l'un ou l'autre des processus extrêmes décrits ci-dessus. Dans les autres paragraphes, nous présentons divers arguments qui sont en faveur ou qui vont à l'encontre de chacun de ces cas extrêmes.

II.552 - Résultats expérimentaux

Chaque colonne du tableau (II-16) donne les intensités de toutes les particules réionisées $\vec{RH}_z^+$ issues d'un ion primaire $\vec{RH}_x^+$ pur. Nous avons affecté de la valeur 1 l'intensité de l'ion monoatomique, terme des dissociations, afin de faciliter la comparaison entre les différents spectres. Le tableau II-16 contient aussi, exprimée avec la même unité,

.../...

Ion primaire RH_X^+	CH^+	CH_2^+	CH_3^+	CH_4^+	CH_5^+
Intensité de l'ion Particule réionisée RH_Z^+	$1,6 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^6$	10^6	$3,7 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$
CH_5^+					0
CH_4^+				0,1	0,1
CH_3^+			2,9	2,4	2,4
CH_2^+		1,25	1,9	1,9	2,5
CH^+	1	1,9	1,7	1,6	2
C^+	1	1	1	1	1

Ion primaire RH_X^+	NH^+	NH_2^+	NH_3^+	NH_4^+
Intensité de l'ion Particule réionisée RH_Z^+	$1,7 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^7$
NH_4^+				1,6
NH_3^+			2,5	2,3
NH_2^+		3,7	3,2	2,9
NH^+	1,9	2,9	2,5	2,2
N^+	1	1	1	1

Ion primaire RH_X^+	OH^+	OH_2^+	OH_3^+
Intensité de l'ion Particule réionisée RH_Z^+	$4,5 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^6$	$5,7 \cdot 10^7$
OH_3^+			0,7
OH_2^+		8,3	2
OH^+	4,1	5,5	2,9
O^+	1	1	1

Tableau II-16 -
Spectres des
particules réi-
onisées obte-
nues à partir
des systèmes
 $RH_X^+ \cdot N_2 \cdot N_2$

$P_{II} = 3,9 \cdot 10^{-3}$
torr

$P_{III} = 2,3 \cdot 10^{-3}$
torr

l'intensité de chaque ion primaire en l'absence de toute collision. Nous remarquons ainsi que les courants de particules réionisées sont en général 10^5 à 10^7 fois plus petits que les courants d'ions primaires.

En ne considérant pour chacun de ces spectres, que la partie correspondant effectivement à une dissociation (zone hachurée de chaque tableau) nous remarquons dans une même série (sauf pour celle des OH_x^+) que les spectres obtenus présentent une nette analogie. Un résultat de ce type a déjà été obtenu pour des spectres de dissociation des ions par collision dans une seule chambre (cf. II-52). Dans ce dernier cas, l'hypothèse d'une dissociation due à une seule collision mais se faisant par stade permettait d'interpréter la similitude des spectres obtenus.

Dans le cas présent des spectres de particules réionisées, une hypothèse du même type consiste à admettre par exemple que le neutre CH_2 produit à partir de CH_3^+ se trouve dans le même état d'excitation que le neutre CH_2 produit par neutralisation de CH_2^+ et que par conséquent les fragments CH et C produits dans la dissociation par stade de CH_2 après collision seront dans les deux cas dans le même rapport. Cette hypothèse peut aussi expliquer la similitude observée dans les spectres, si en plus on admet qu'il n'y a pas de dissociation dans la chambre de réionisation. En effet, si $\text{CH}/\text{C} = k$ dans tous les faisceaux de neutres issus de la neutralisation des ions de la série CH_x^+ , le rapport CH^+/C^+ des particules réionisées sera égal dans tous les cas à :

$$\frac{\text{CH} \cdot k_1}{\text{C} \cdot k_2} = k \cdot \frac{k_1}{k_2}$$

si k_1 et k_2 sont les coefficients de réionisation respectifs de CH et C dans l'hypothèse d'une réionisation sans dissociation. Si au contraire on admet en plus, qu'au cours de la réionisation une dissociation peut intervenir, le rapport CH^+/C^+ obtenu cette fois variera en fonction du nombre d'espèces neutres du faisceau. Ainsi considérons deux faisceaux de neutres : l'un contenant uniquement CH et C , l'autre contenant CH_2 , CH et C . Le rapport CH^+/C^+ obtenu pour la réionisation du premier faisceau sera de la forme :

$$R_1 = \frac{\text{CH}^+ \text{ (issu de CH)}}{\text{C}^+ \text{ (issu de C)} + \text{C}^+ \text{ (issu de CH)}}$$

pour le deuxième faisceau le rapport CH^+/C^+ aura la forme :

$$R_2 = \frac{\text{CH}^+ \text{ (issu de CH)} + \text{CH}^+ \text{ (issu de CH}_2\text{)}}{\text{C}^+ \text{ (issu de C)} + \text{C}^+ \text{ (issu de CH)} + \text{C}^+ \text{ (issu de CH}_2\text{)}}$$

et même si dans les deux cas le rapport CH/C pour les neutres est le même, cela n'entraînera pas que R_1 et R_2 soient égaux.

Nous remarquons donc qu'une neutralisation avec dissociation couplée à une réionisation sans dissociation ou bien une neutralisation sans dissociation couplée à une réionisation avec dissociation permettent, dans l'hypothèse de dissociations se faisant par stade à partir de neutres ou d'ions dans le même état d'excitation, d'interpréter les par-

ties communes des spectres observés. Cette remarque nous conduit donc à penser que la dissociation se fait de façon prépondérante au cours d'un seul des processus de neutralisation ou de réionisation

Nous ne pouvons cependant pas être affirmatifs sur ce point car :

- d'une part, si une similitude est observée dans les spectres de particules réionisées, les valeurs numériques obtenues ne se correspondent pas exactement, en particulier pour les ions OH_x^+ ;

- d'autre part, les spectres obtenus dépendent d'un grand nombre de sections efficaces : (formation de neutres avec ou sans dissociation, réionisation avec ou sans dissociation, atténuation d'ions et de neutres (car des problèmes d'intensité de faisceaux réionisés nous ont empêchés de travailler à très faible pression dans les deux chambres)) et il serait toujours possible, même en faisant intervenir une dissociation par stade dans chacune des chambres, d'imaginer un ensemble de valeurs pour ces sections efficaces qui conduirait à des spectres voisins de ceux obtenus.

II.553 - Arguments en faveur de la dissociation lors de la neutralisation

II-5531 - Comparaison des bilans d'énergie

Si la dissociation accompagne la réionisation (processus n° 2) l'énergie cinétique du neutre à convertir en énergie interne des particules est la somme des énergies de liaison des (y-z) atomes d'hydrogène et de l'énergie d'ionisation du projectile.

Si par contre la dissociation accompagne la neutralisation (processus n° 1) l'énergie cinétique de l'ion projectile à convertir en énergie interne est la somme des énergies de liaison des (x-y) atomes d'hydrogène et de la différence entre les deux énergies d'ionisation de la cible et du projectile.

Par exemple, dans le cas particulier de l'arrachement d'un seul atome d'hydrogène, il vient, en appelant $E(\text{RH}_y, \text{RH}_{y-1})$ l'énergie nécessaire pour passer de RH_y à RH_{y-1} :

$$(E_c)_2 = E(\text{RH}_y, \text{RH}_{y-1}) + E(\text{RH}_{y-1}, \text{RH}_{y-1}^+) \quad (2-9)$$

pour la réionisation dissociative.

$$(E_c)_1 = E(\text{N}_2, \text{N}_2^+) - E(\text{RH}_x, \text{RH}_x^+) + E(\text{RH}_x, \text{RH}_{x-1}) \quad (2-10)$$

pour la neutralisation dissociative.

Nous avons calculé (tableau II-17) les valeurs de ces deux énergies cinétiques pour tous les ions formés à partir du méthane, de l'ammoniac et de l'eau, en partant des valeurs des énergies de liaison et d'ionisation données dans l'annexe IV. Nous sommes ainsi parvenus

.../...

REIONISATION DISSOCIATIVE	ENERGIE CINETIQUE A CONVERTIR : $(E_c)_2$ (eV)	NEUTRALISATION DISSOCIATIVE	ENERGIE CINETIQUE A CONVERTIR : $(E_c)_1$ (eV)
$CH_4 \rightarrow CH_3^+$	14,4	$CH_4^+ \rightarrow CH_3$	7
$\rightarrow CH_2^+$	20	$\rightarrow CH_2$	10,7
$\rightarrow CH^+$	24,9	$\rightarrow CH$	16,2
$\rightarrow C^+$	28,4	$\rightarrow C$	19,7
$CH_3 \rightarrow CH_2^+$	15,5	$CH_3^+ \rightarrow CH_2$	9,4
$\rightarrow CH^+$	20,4	$\rightarrow CH$	14,95
$\rightarrow C^+$	23,9	$\rightarrow C$	18,45
$CH_2 \rightarrow CH^+$	16,7	$CH_2^+ \rightarrow CH$	9,3
$\rightarrow C^+$	20,2	$\rightarrow C$	12,8
$CH \rightarrow C^+$	14,5	$CH^+ \rightarrow C$	7,9
$NH_3 \rightarrow NH_2^+$	15,9	$NH_3^+ \rightarrow NH_2$	9,7
$\rightarrow NH^+$	21,5	$\rightarrow NH$	13,6
$\rightarrow N^+$	26,5	$\rightarrow N$	17,2
$NH_2 \rightarrow NH^+$	17	$NH_2^+ \rightarrow NH$	13,6
$\rightarrow N^+$	22	$\rightarrow N$	17,2
$NH \rightarrow N^+$	18,1	$NH^+ \rightarrow N$	6
$OH_2 \rightarrow OH^+$	28,2	$OH_2^+ \rightarrow OH$	8
$\rightarrow O^+$	23,1	$\rightarrow O$	12,45
$OH \rightarrow O^+$	18,1	$OH^+ \rightarrow O$	6,40

Tableau II-17 - Energie cinétique convertie en énergie interne dans les réactions de réionisation dissociative et de neutralisation dissociative dans N_2

au résultat que $(E_c)_2$ est toujours supérieur à $(E_c)_1$, d'environ 5 à 15 électrons-volts. Nous pouvons donc penser que la dissociation a de plus grandes chances de se produire pendant la neutralisation que pendant la réionisation. Mais bien entendu, ceci n'est pas une conclusion générale et ne s'applique qu'aux deux types de processus comparés ici.

II-5532 - Résultats sur les sections efficaces de formation de neutres

Au chapitre II-51, nous avons montré que les sections efficaces de formation de neutres décroissaient dans une même série en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène de l'ion à neutraliser et nous avons montré que cette variation pouvait très bien s'interpréter si l'on faisait intervenir des phénomènes de dissociation conduisant à la production de particules neutres plus légères mais ayant acquis une composante de vitesse (provenant de l'énergie de dissociation libérée) les faisant diverger et passer à côté du collecteur.

II.554 - Argument en faveur de la dissociation lors de la réionisation

Apparition d'une même particule réionisée à partir de deux systèmes différents

Si on envisage les processus d'apparition d'une particule réionisée RH_z^+ à partir des deux ions primaires RH_z^+ et RH_y^+ avec $y > z$, on devrait, si la dissociation se produisait uniquement pendant la neutralisation, obtenir dans les deux cas des courbes identiques d'apparition de RH_z^+ réionisé en fonction de la pression dans III. Cela correspondrait au fait que l'on réionise dans les deux cas le même neutre RH_z . Or, si l'on observe les résultats expérimentaux de la figure (II-15) qui représente l'apparition des particules réionisées N^+ à partir des deux ions primaires N^+ et NH_3^+ et l'apparition des particules NH_2^+ à partir des deux ions NH_2^+ et NH_3^+ , on remarque que les deux courbes d'apparition de N^+ sont différentes de même que les courbes d'apparition de NH_2^+ . En particulier pour N^+ issus de l'ion NH_3^+ , l'équation :

$$I = \frac{N\sigma_a}{\sigma_1 - \sigma_2} (e^{-\sigma_2 nl} - e^{-\sigma_1 nl})$$

déterminée au chapitre II.4312 pour décrire l'apparition d'une particule réionisée à partir du neutre de même masse, ne peut plus rendre compte de la forme de la courbe expérimentale obtenue.

Ainsi dans un système $RH_x^+ \times N_2 \times N_2$ on doit envisager pour l'apparition de RH_z^+ par exemple, d'autres processus que la réionisation simple du neutre RH_z . On peut penser à la formation de RH_z^+ à partir des autres neutres du faisceau : $RH_{z+1} \dots RH_y \dots RH_x$ et à la formation de RH_z^+ par dissociation de particules déjà réionisées dans III, les deux collisions



.../...

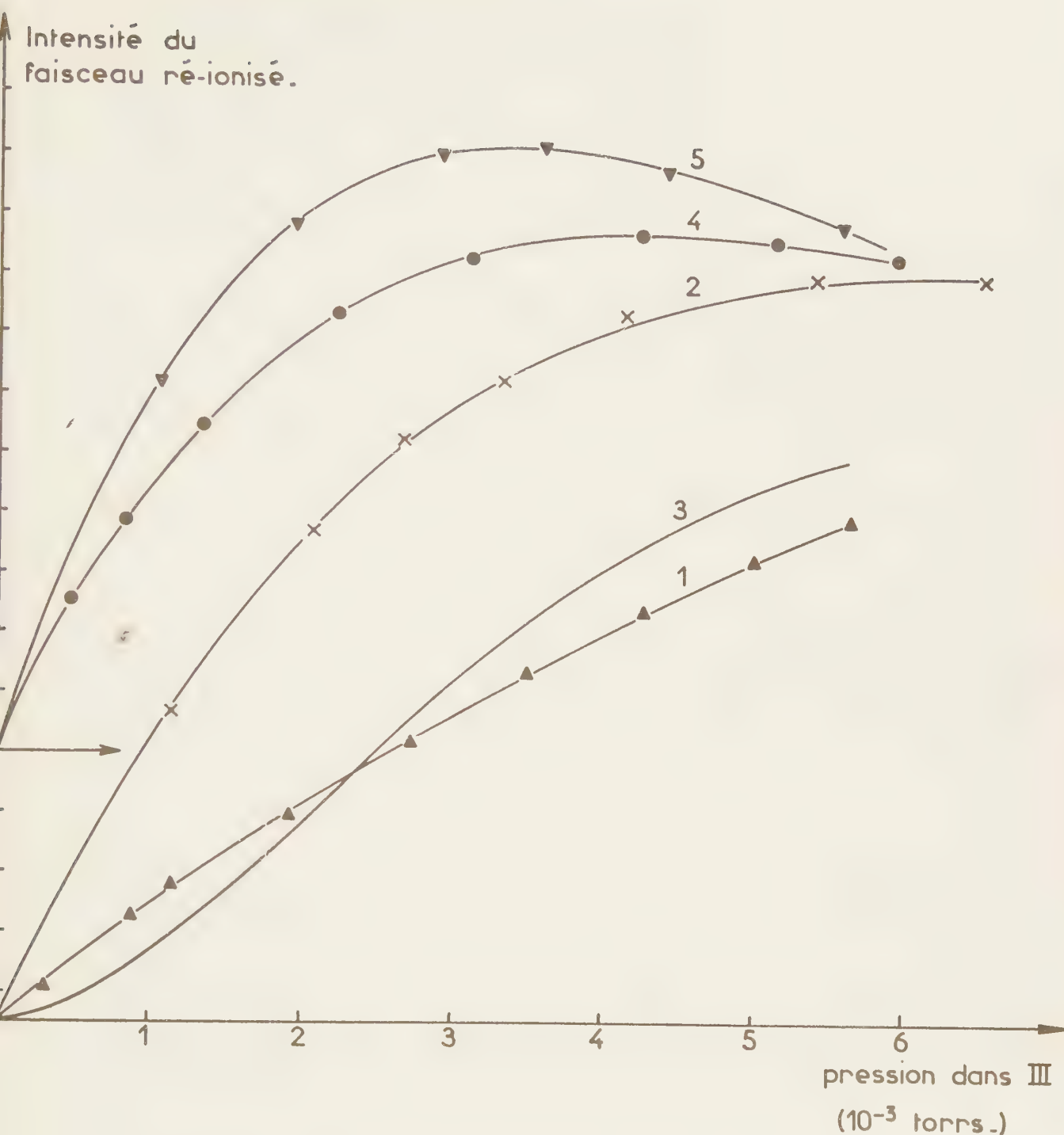


Fig. II-15 - Intensité des faisceaux réionisés en fonction de la pression dans la chambre de réionisation. Comparaison des courbes d'apparition d'un même ion à partir de deux systèmes différents.

- | | |
|--|--|
| 1 - $N^+ \leftarrow (\vec{NH}_3^+, N_2N_2)$ | 2 - $N^+ \leftarrow (\vec{N}^+ \times N_2 \times N_2)$ |
| 4 - $NH_2^+ \leftarrow (\vec{NH}_3^+, N_2N_2)$ | 5 - $NH_2^+ \leftarrow (\vec{NH}_2^+ \times N_2 \times N_2)$ |

La courbe 3 est théorique. Son équation est déterminée à l'annexe VI.

se produisant successivement dans la chambre III. Dans cette dernière hypothèse, la courbe d'apparition de RH_2^+ à partir de RH_y^+ déjà produit dans III a la forme de la courbe 3 de la figure II-15 (équation déterminée en annexe IV) obtenue par le calcul dans le cas particulier où RH_y est NH_3 et RH_2^+ est N^+ . Les deux collisions de la chambre III s'écrivent dans ce cas :



Cette courbe III présente une tangente horizontale à l'origine et un maximum (non représenté sur la figure II-15) correspondant à une pression dans la chambre III plus élevée que celle correspondant au maximum de la courbe II. Nous pensons donc que la forme observée pour la courbe 1 pourrait être due à une combinaison des processus correspondant aux courbes du type 2 (réionisation du neutre de même masse) et du type 3 (double collision dans III).

L'intervention de ce processus de dissociation dans III par double collision permettrait aussi d'interpréter le décalage observé entre les positions des maxima des courbes (4) et (5).

Ceci n'est qu'une approche d'interprétation, il n'en reste pas moins vrai que la différence très nette entre les courbes (1) et (2) d'une part, (4) et (5) d'autre part, qui devraient deux à deux être de forme identique si elles correspondaient à la réionisation du même neutre, prouve l'existence de phénomènes de dissociation dans la chambre de réionisation, mais il ne nous est pas possible d'estimer l'importance de ces phénomènes.

II.555 - Conclusion

Nous possédons des arguments expérimentaux (résultats sur les sections efficaces de formation des neutres, résultats rassemblés sur la figure II-15) qui nous conduisent à penser que dans chacune des deux chambres de collision, des phénomènes de dissociation se produisent. Le résultat global de ces dissociations, traduit par les spectres de particules réionisées, semble montrer que la dissociation se produit cependant de façon prépondérante dans une des chambres de collision. Nous pensons d'après les considérations faites sur les bilans en énergie que la dissociation se produit en majeure partie pendant la neutralisation car la dissociation pendant la réionisation est beaucoup plus endothermique.

En première approximation, le spectre de particules réionisées serait donc le reflet de la composition du faisceau neutre produit dans l'axe de notre dispositif expérimental, si tous les neutres se réionisaient de la même manière. En toute hypothèse (sauf pour $x = 0$) il ne nous est pas possible de considérer que le faisceau neutre produit à partir d'un ion RH_x^+ est uniquement composé des neutres RH_x .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.S.W. MASSEY, E.H.S. BURHOP - Electronic and ionic impac Phenomena
Oxford University Press, Oxford, 1952
- 2 J.B. HASTED - Physics of atomic Collision, Butterworths, London, 1964
- 3 J. ROSS - Molecular Beam, Interscience Publishers, (John Wiley & Sons)
1965
- 4 D.R. BATES - Atomic and Molecular Process, Academic Press, New York
1962
- 5 D. RAPP, W.E. FRANCIS - J. Chem. Phys., 37, 2631, 1962
- 6 W.L. FITE, R.T. BRACKMANN, W.R. SNOW - Phys. Rev. 112, 1161, 1958
- 7 F. GOLDMANN - Ann. Phys. Leipzig, (5), 10, 460, 1931
- 8 J.P. KEENE - Phil. Mag., (7), 40, 369, 1949
- 9 R.E. HONIG - J. Chem. Phys. 16, 105, 1948
- 10 J.D. MORRISON - J. Chem. Phys., 21, 1767, 1952
- 11 F.P. LOSSING, I. TANAKA - J. Chem. Phys., 25, 1031, 1956
- 12 N.G. UTTERBACK, G.H. MILLER - Rev. Sci. Instr., 32, 1101, 1961
- 13 H.W. BERRY - Phys. Rev., 121, n° 6, 1714, 1961
- 14 E. LINDHOLM - Proc. Phys. Soc., A 66, 1068, 1953
- 15 J.C. ABBE, T.P. ADLOFF - Bull. Soc. Chimique de France, p. 1212, 1964
- 16 J.B. HOMER, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, M. TAKAHASI, D.W. THOMAS -
"Advances in Mass Spectrometry", Ed. R.M. Elliot.
Pergamon Press, Oxford, 1963, vol. 2, p. 503
- 17 J.B. HOMER, R.S. LEHRLE, J.C. ROBB, D.W. THOMAS - "Advances in Mass
Spectrometry", Ed. W.L. MEAD, The Institute of
pétroleum, Londres 1966, vol. 3, p. 415
- 18 C.F. GIESE, W.B. MAIER - J. Chem. Phys., 35, 1913, 1961
- 19 V.V. AFROSIMOV, N.V. FEDORENKO - Zh. Fech. Phys., 27, 2557, 1957
Traduction, Soviet Phys., Techn. Phys., 2,
2378, 1957
- 20 M. MAUGH, T.G. SLANGER, K.D. BAYES - J. of chem. Physics, vol. 44,
p. 837, 1966
- 21 D. JAECKS, F.J. DE HEER and A. SALOP - Physica, 36, 606, 1967
- 22 J.H. SIMONS, M. CRAMER - J. Chem. Phys., 18, 473, 1950
- 23 J.H. SIMONS, E.E. MUSCHLITZ Jr - J. Chem. Phys., 56, 837, 1952

- 24 M. CRAMER - J. Chem. Phys., 30, 461, 1959
- 25 G.W. Mc CLURE - Phys. Rev., 130, n° 5, 1852, 1963
- 26 R. LAVERTU - Thèse, Université de Nancy, 1966
- 27 K.T. DOLDER, M.F.A. HARRISSON, P.C. THONEMANN - Proc. Roy. Soc.,
A. 264, 367, 1961
- 28 J.R. PETTERSON - Proc. Zrd. Inter. Conf. Phys. Elect. At. Collisions,
Univ. Coll., London, 1963, 465 (Publ. 1964)
- 29 C.E. MELTON and H.W. TOY - J. Chem. Phys., 46, 4275, 1967
- 30 F.M. DEVIENNE, C.R. Acad. Sc. Paris, 264, 1400, 1967
- 31 F.M. DEVIENNE, J.C. ROUSTAN, J.J. BELLIARDO - C.R. Acad. Sc. Paris,
264, 1454, 1967
- 32 F.M. DEVIENNE, J.C. ROUSTAN - C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 1389, 1966
- 33 F.M. DEVIENNE - Entropie, n° 24, Nov-Déc 1968
- 34 H.B. GILBODY, T.B. HASTED - Proc. Roy. Soc., A 238, 334, 1955
- 35 O. FIRSOV - Sov. Phys. J.E.T.P., 21, 1001, 1951
- 36 J.A. DILLON, W.F. SHERIDAN, H.D. EDWARDS, S.N. GHOSH - J. Chem. Phys.,
26, 776, 1955
- 37 M. CATTE, R. LAVERTU, A. PENTENERO, P. LE GOFF - C.R. Acad. Sc. Paris
t. 263, p. 1185-1188, 1966
- 38 A. ROSTAGNI - Nuovo Cimento, 12, 134, 1935
- 39 R.F. POTTER - J. Chem. Phys., 22, 974, 1954
- 40 A. DALGARNO - Phil. Trans., A 250, 426, 1958
- 41 S.N. GHOSH, N.F. SHERIDAN - J. Chem. Phys., 26, 480, 1957
- 42 J.C. ABBE - Thèse, Strasbourg, 1967
- 43 N.G. UTTERBACK, G.H. MILLER - Rev. Sci., Instr., 32, 1101, 1961
- 44 S.E. KUPRIYANOV, A.A. PEROV - Sov. Phys. Techn. Phys., 8, 618, 1964
- 45 H.S.W. MASSEY - Dys. Prog. Phys., 12, 248, 1949
- 46 E. GOFTAFSON, E. LINDHOLM - Ark. Fys. 18, 219, 1960
- 47 V.I. VEDENEYEU, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV, Ye.L.
FRANKEVICH - Bond Energie Ionisation Potentiel
and electron affinities, London, Edward Arnold
- 48 F.H. FIELD, J.L. FRANKLIN - Electron impact phenomena and the Proper-
ties of Gaseous ions, N.Y., 1957
- 49 C.E. MELTON and G.F. WELLS - J. Chem. Phys., 27, 1132, 1957
- 50 R.F. STEBBINGS, B.R. TURNER and A.C.H. SMITH - J. Chem. Phys., 38,
2277, 1963
- 51 S.E. KUPRIYANOV - Sov. Phys. Tech. Phys., 11, 1614, 1967
- 52 G.W. Mc CLURE - Phys. Rev., 153, 182, 1966

- 53 I. ANDUR, H. INOUE, J. LOS, A.T.H. BOERBOOM - Entropie n° 18, Nov-Déc. 1967
- 54 W.H. CRAMER - J. Chem. Phys., 28, 688, 1958
- 55 A. MACKENZIE-PEERS - J. Chem. Phys., 47, 1557, 1967
- 56 A. MACKENZIE-PEERS -
- 57 H.F. SAVAGE and F.C. WITTERBORN - J. Chem. Phys., 48, 1872, 1968
- 58 F.M. ROURKE, J.C. SHEFFIELD, W.D. DAVIS and F.A. WHITE - J. Chem. Phys., 31, 193, 1959

TROISIEME PARTIE

ENERGIE CINETIQUE DES NEUTRES OBTENUS PAR ECHANGE DE CHARGE

III-1 - EXPOSE DU PROBLEME

III-2 - BILAN ENERGETIQUE

III-3 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

- III-31 - Energie cinétique des particules neutres obtenues par échange de charge
- III-32 - Perte d'énergie cinétique par réionisation

III-4 - METHODE EXPERIMENTALE

III-5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

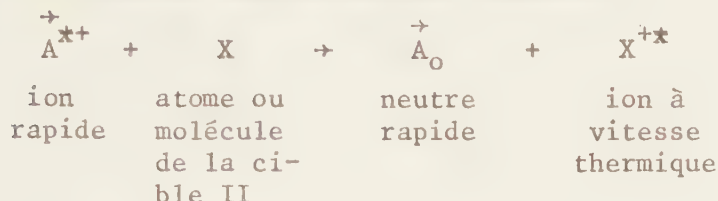
- III-51 - Précision des mesures
- III-52 - Influence de l'énergie cinétique de l'ion incident
- III-53 - Influence de la nature du gaz Y de réionisation sur ΔV
- III-54 - Influence de la nature du gaz de neutralisation sur ΔV
- III-55 - Dispersion énergétique, forme des pics de particules réionisées

III-6 - CONCLUSION

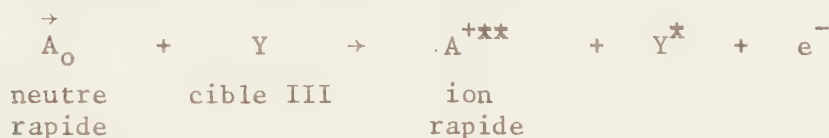
III-1 - EXPOSE DU PROBLEME

Nous étudions deux collisions successives schématisées comme suit :

a) Collision de neutralisation (chambre II)



b) Collision de réionisation (chambre III)



Un tel processus, au cours duquel un ion A^+ se neutralise dans un gaz X, puis se réionise dans un gaz Y sera représenté par le symbole



Nous nous sommes proposés de mesurer la perte d'énergie cinétique ΔV en électrons-volts, subie par l'ion A^+ consécutivement à ces deux collisions, en vue d'obtenir l'énergie cinétique minimum de la particule neutre intermédiaire A_0 (1), l'énergie de ce neutre étant en effet au moins égale à l'énergie de la particule réionisée A^{+++} .

III-2 - BILAN ENERGETIQUE

Soit une réaction du type $\overset{\rightarrow}{A^+}, X, Y$.

Soient :

- $E(A^+, A)$: l'énergie d'ionisation de A^+ à partir de A dans son état fondamental
- $E(A^{+*}, A^+)$: l'énergie d'excitation de A^+ avant collisions
- $E_c(A^{+*})$: l'énergie cinétique de A^{+*} avant collisions
- $E_c(A^{+++})$: l'énergie cinétique de A^{+++} après réionisation

Le bilan énergétique s'obtient en écrivant l'égalité des énergies totales avant et après collisions.

.../...

		Energie potentielle	Energie cinétique
Avant collisions	A^{+*}	$E(A^+, A) + E(A^{+*}, A^+)$	$E_c(A^{+*})$
	X	0	0
	Y	0	0
Après collisions	A^{+**}	$E(A^+, A) + E(A^{+**}, A^+)$	$E_c(A^{+**})$
	X^{+*}	$E(X^+, X) + E(X^{+*}, X^+)$	$E_c(X^{+*})$
	Y^*	0 + $E(Y^*, Y)$	$E_c(Y^*)$
	e^-	0	$E_c(e^-)$
	hν	Energie lumineuse émise par d'éventuels changements d'états d'excitation de A^+ entre les deux collisions	

Le bilan s'écrit :

$$E_c(A^{+*}) - E_c(A^{+**}) = \Delta V =$$

$+ E(A^{+**}, A^+)$	$+ E(X^{+*}, X^+)$	$+ E(Y^*, Y)$
$+ E_c(X^{+*})$	$+ E_c(Y^*)$	$+ E_c(e^-) + h\nu$
$- E(A^{+*}, A^+)$	$+ E(X^+, X)$	

Nous remarquons que $E(A^+, A)$ disparaît dans le bilan et que la seule énergie d'ionisation qui apparaît est celle du gaz de neutralisation. Au total, 9 paramètres interviennent et nous ne sommes maîtres que d'un seul, $E(X^+, X)$, éventuellement de trois, $E(X^+, X)$ et les énergies d'excitations de A^+ , nulles pour H^+ . Les huit autres paramètres, peuvent à leur tour être fonction :

- de l'énergie cinétique de l'ion incident
- de la nature du gaz de neutralisation X
- de la nature du gaz de réionisation Y
- de la nature de la particule incidente

Nous avons fait varier ces quatre derniers paramètres et étudié l'influence de leurs variations sur ΔV , dans le cas des ions incidents H^+ et H_2^+ que nous avons choisis pour leur simplicité.

III-3 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

III-31 - Energie cinétique des particules neutres obtenues par échange de charge

On sait depuis les travaux d'AMDUR (2) que les réactions d'échan-

ges de charges se font sans perte importante d'énergie cinétique ; en particulier lorsque l'échange se produit entre des particules de potentiels d'ionisation voisins. On admet que l'énergie cinétique qui peut être perdue par l'ion rapide, quand son énergie potentielle est inférieure au potentiel d'ionisation de la cible, est voisine de la différence ΔE entre cette énergie potentielle et ce potentiel d'ionisation. A notre connaissance, un seul essai de mesure directe d'énergie des particules neutres est mentionné dans la littérature. Il s'agit des travaux de F.M. DEVIENNE (3). Cet auteur mesure, par une méthode de temps de vol, la vitesse d'atomes d'argon neutralisés dans un jet moléculaire et d'ions Argon. La comparaison des courbes de distribution des vitesses dans les deux faisceaux montre une courbe de répartition plus évasée pour les ions que pour les atomes et une vitesse en moyenne inférieure de 10 % pour les atomes ; à 1000 eV (4) l'écart est de 20 %. Ces résultats sont surprenants, et jusqu'à présent les utilisateurs de faisceaux de particules neutres (2,5) considèrent les énergies des neutres, identiques à celles des faisceaux d'ions dont ils sont issus.

La technique du spectromètre à temps de vol, utilisée par HUNT (6) et ROSENSTOCK (7) permet, à partir d'un faisceau mêlé d'ions sortant de la source du spectromètre, d'obtenir le spectre des particules neutres produites par échange de charge. Un pic correspond dans ce cas à un ensemble de particules neutres ayant la même vitesse ; ainsi une molécule et ses produits de dissociation peuvent contribuer à l'apparition d'un même pic. Le spectre obtenu ne peut donc pas servir à l'analyse qualitative des espèces neutres formées par échange de charge mais, par comparaison avec les spectres ioniques obtenus sans collisions, devrait permettre de déterminer l'énergie correspondante à chaque pic. Nous avons remarqué que les enregistrements d'ions A^+ et de neutres A_0 présentés par ROSENSTOCK (7) montrent un décalage dans l'échelle du temps, mais l'auteur n'en donne pas la mesure par suite d'un manque de précision dans le contrôle du champ électrique pulsé du spectromètre (13). D'autre part, les pics obtenus pour A^+ et A_0 , ne montrent pas de nettes différences dans les dispersions en vitesse.

III-32 - Perte d'énergie cinétique par réionisation

Le dispositif expérimental dont nous disposons ne nous permet pas d'étudier les particules de la cible après collision, en particulier nous ne pouvons pas mesurer l'énergie cinétique des électrons ou des ions négatifs Y^- , produits par la réionisation. Divers auteurs ont étudié la distribution en énergie des électrons émis lors de collisions ionisantes entre particules.

MOE et PETSCH (9) ont étudié ce phénomène dans le cas des différents systèmes (projectile, cible), K^+-A , K^+-Ne , K^+-Kr , l'énergie de la particule incidente étant comprise entre 100 et 900 eV ; BERRY (8) pour les systèmes $A-A$, A^+-A , $He-He$, He^+-He , Ne^+-Ne , Kr^+-K , Xe^+-Kr , $Xe-Kr$ entre 500 et 3000 eV et BLAUTH (10) avec H^+-H_2 , H^+-A , H^+-N_2 , H^+-Kr . Les deux derniers auteurs montrent que la distribution en énergie des électrons émis dans ces collisions ionisantes présentent un maximum très net pour 0eV et qu'il y a une décroissance rapide de la distribution quand l'énergie

cinétique des électrons augmente. Sur cette courbe décroissante peuvent apparaître des structures fines correspondant à des électrons d'énergie bien déterminée que les auteurs interprètent comme étant des électrons émis lors de processus d'ionisation précis en particulier par effet AUGER. L'importance relative de ces pics annexes peut varier de façon sensible avec l'énergie de la particule incidente mais leur position dans l'échelle des énergies est bien déterminée et ne dépend que du gaz cible. D'autre part, que la particule incidente soit ionisée ou neutre, l'allure générale des courbes de distribution obtenues reste la même. MOE et PETSCH (9) signalent aussi ces structures fines dans la distribution mais pour eux, elles existent isolément et ne se superposent pas comme pour BERRY à une courbe décroissante dont le maximum est à 0eV.

III-4 - METHODE EXPERIMENTALE

Les inductions produites par les électroaimants T_1 et T_2 sont ajustées de façon telle qu'il soit nécessaire d'appliquer sur le tube séparateur T_2 , électriquement isolé, un potentiel V_1 (de l'ordre de 5 V) négatif par rapport à celui des chambres de collisions pour focaliser un faisceau d'ions donné sur la fente d'entrée du multiplicateur électronique M, en l'absence de toute collision.

Supposons maintenant que les collisions se produisent dans les chambres II et III et qu'une tension soit appliquée sur le déflecteur électrostatique C (de sorte que le faisceau qui pénètre dans la chambre III soit constitué de particules neutres), toutes les autres caractéristiques de l'appareil demeurant inchangées. On observe alors, que pour établir la focalisation du faisceau de particules réionisées, il faut appliquer au tube T_2 une tension V_2 , supérieure à V_1 en valeur absolue, et par conséquent réaccélérer les ions.

La différence $\Delta V = |V_2 - V_1|$ est donc la mesure de la perte d'énergie cinétique totale de la particule A^+ au cours de l'un et/ou l'autre des deux processus de transfert de charge et de réionisation. D'autre part, les spectres obtenus par balayage magnétique au voisinage d'un sommet de pic peuvent être étalonnés par cette méthode et l'on pourra déterminer graphiquement les écarts entre deux pics de particules réionisées par superposition d'enregistrements. Les résultats du tableau III-2 sont obtenus par cette méthode. En outre, en modifiant V_2 , on peut balayer électrostatiquement un pic, ce qui permet d'évaluer la dispersion énergétique du faisceau arrivant sur le multiplicateur (Fig. III-2).

III-5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons utilisé un faisceau incident composé d'ions H^+ ou d'ions H_2^+ à des énergies variables entre 1000 et 3000 eV ; nous avons utilisé comme gaz X (cible de neutralisation) l'un des gaz suivants : N_2 , A, Ne, CO_2 , CS_2 , H_2 et comme gaz Y (cible de réionisation) N_2 , A, Ne, CO_2 , H_2 .

.../...

III-51 - Précision des mesures

Le repérage de la position d'un sommet de pic, se fait à ± 1 eV près, ce qui conduit à une valeur de ΔV connue à ± 2 eV près.

Chacune des valeurs numériques obtenue est une moyenne de plusieurs valeurs expérimentales, cinq au moins. La précision obtenue devrait être supérieure à celle de ± 2 eV qui a trait à une seule mesure. Nous avons en effet remarqué qu'en faisant une série de mesures, nous pouvions obtenir un résultat moyen à ± 1 eV (tableau III-2), mais en changeant de conditions opératoires, par exemple pour des manipulations faites à plusieurs jours d'intervalle, il ne nous était pas possible de retrouver des valeurs numériques correspondant à cette plage de ± 1 eV.

Cette non reproductibilité dans le temps peut être due au fait qu'il est très difficile de maîtriser une source ionique et que de faibles modifications de tel ou tel paramètre de celle-ci peuvent conduire par exemple à des modifications dans l'état énergétique des ions qui en sortent ou à une géométrie différente pour le faisceau d'ions, pouvant expliquer les écarts de 1 ou 1,5 eV observés.

Pour cette raison, nous donnons une plage de ± 2 eV autour de nos résultats, plage dans laquelle sont compris tous les résultats obtenus.

III-52 - Influence de l'énergie cinétique de l'ion incident

A la précision de nos mesures, aucune influence significative de l'énergie cinétique des ions incidents n'a pu être décelée dans le domaine d'énergie allant de 1000 à 3000 eV. Le tableau ci-dessous (III-1) montre une série de résultats obtenus à partir du système $\vec{H}_2^+$, H_2 , H_2 . Des résultats analogues ont été obtenus avec H_2^+ et H^+ quelque soit la nature des gaz cible.

Energie cinétique (eV)	ΔV eV
1000	19,5
1500	20,7
2000	20
2500	19,3
3000	20,6

Tableau III-1 - Système $\vec{H}_2^+$, H_2 , H_2 , ΔV fonction de l'énergie cinétique de H_2^+

.../...

III-53 - Influence de la nature du gaz Y de réionisation sur ΔV

Les tableaux III-2 et III-3 rassemblent pour les systèmes $\vec{H}^+N_2Y$ et $\vec{H}_2^+N_2Y$ à 2000 eV, les résultats obtenus pour ΔV quand la nature du gaz Y change. Les valeurs Δ et Δ' sont prises comme référence pour les systèmes $\vec{H}^+, N_2, N_2$ et $\vec{H}_2^+, H_2, N_2$.

Système	ΔV
$\vec{H}^+ N_2 N_2$	Δ
$\vec{H}^+ N_2 A_2$	$\Delta - 1 \text{ eV}$
$\vec{H}^+ N_2 CO_2$	$\Delta - 0,6 \text{ eV}$
$\vec{H}^+ N_2 Ne$	$\Delta + 1 \text{ eV}$
$\vec{H}^+ N_2 H_2$	$\Delta - 0,5 \text{ eV}$

Tableau III-2 - Systèmes $\vec{H}^+, N_2, Y$ (2000 eV)

Système	ΔV
$\vec{H}_2^+ H_2 N_2$	Δ'
$\vec{H}_2^+ H_2 A_2$	$\Delta' - 0,8 \text{ eV}$
$\vec{H}_2^+ H_2 CO_2$	$\Delta' + 0,2 \text{ eV}$
$\vec{H}_2^+ H_2 Ne$	$\Delta' + 0,2 \text{ eV}$
$\vec{H}_2^+ H_2 H_2$	$\Delta' - 0,9 \text{ eV}$

Tableau III-3 - Systèmes $\vec{H}_2^+, H_2, Y$ (2000 eV)

Influence sur ΔV de la nature du gaz réionisant

Comme dans le cas de l'énergie cinétique, on remarque que ΔV est indépendant de la nature du gaz de réionisation. D'autres résultats expérimentaux que nous ne reproduisons pas, montrent que la remarque précédente est toujours justifiée si l'on remplace les gaz de neutralisation N_2 et H_2 par A , CO_2 et Ne .

III-54 - Influence de la nature du gaz de neutralisation sur ΔV

Sur la figure III-1, nous avons porté les valeurs expérimentales de ΔV en fonction de l'énergie d'ionisation $E(X^+, X)$ des gaz cibles X utilisés. On remarque que :

- lorsque $E(X^+, X)$ est peu différent du potentiel d'ionisation de l'ion incident, l'énergie nécessaire à l'ionisation pourrait théoriquement ne provenir que de l'énergie fournie par la neutralisation de l'ion incident ; l'expérience montre qu'un excédent de l'ordre de quelques électrons-volts est prélevé sur l'énergie cinétique de l'ion incident.

- lorsque $E(X^+, X)$ est inférieur à l'énergie d'ionisation de l'ion incident, l'excès d'énergie fourni par la neutralisation ne peut naturellement pas être utilisé à réaccélérer la particule neutre rapide dans la direction même du vecteur vitesse de l'ion incident, elle se trouve dissipée dans un ou l'autre des divers processus secondaires qui interviennent dans le bilan énergétique.

- lorsque $E(X^+, X)$ est supérieur à l'énergie d'ionisation de l'ion incident (cas du Néon), la différence entre ces deux énergies doit être prélevée sur l'énergie cinétique de l'ion incident pour que l'échange de charge puisse se faire.

.../...

On constate effectivement que tous les points expérimentaux se trouvent hors de la zone hachurée et qu'ils correspondent tous à un "prélèvement" excédentaire d'énergie cinétique variant de 3 électrons-volts pour le système H_2^+ , Ne, A à 10 eV pour le système H_2^+ , CS_2 , A. D'autre part, la valeur plus élevée de ΔV dans le cas du néon paraît montrer l'influence directe du potentiel $E(X^+, X)$ sur ΔV .

Il aurait été intéressant d'utiliser He comme gaz de neutralisation afin de mettre d'avantage en évidence le rôle du potentiel d'ionisation $E(X^+, X)$. Le potentiel d'ionisation élevé de l'Helium rend la réaction de neutralisation difficile avec des ions tels que H^+ et H_2^+ et c'est l'impossibilité d'obtenir un courant réionisé suffisant qui nous a empêché de réaliser cette expérience.

III-55 - Dispersion énergétique, forme des pics de particules réionisées

La figure III-2 montre la forme de pics obtenus pour le système H_2^+ , H_2 , H_2 . Le pic (a) correspond aux ions H_2^+ n'ayant subi aucune collision, le pic (b) aux ions H_2^+ réionisés.

Seul le gain du multiplicateur électronique est différent dans les deux enregistrements, le pic (b) étant en réalité environ 10^4 fois plus petit que le pic (a).

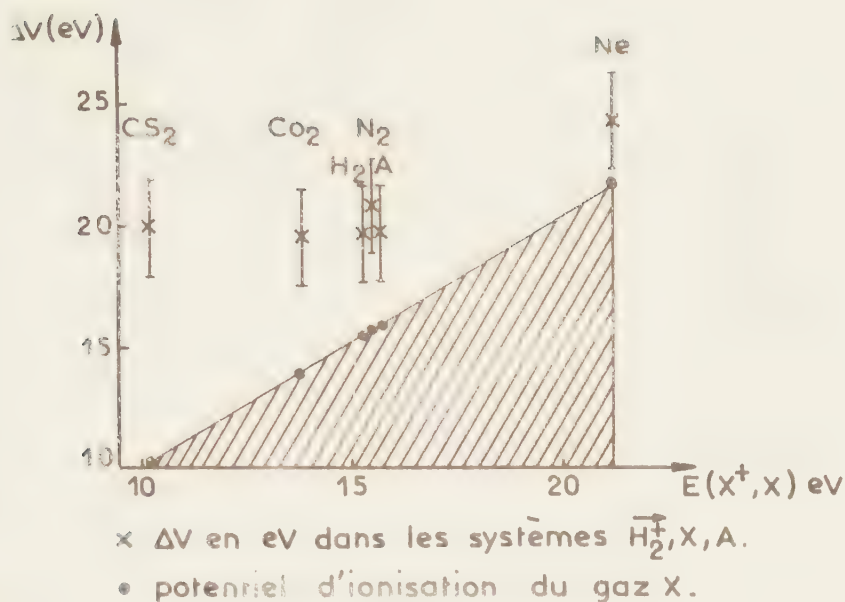
Nous remarquons qu'à mi hauteur, le pic de particules réionisées est plus large que l'homologue incident. Nous trouvons dans le cas présent, un écart de 6 eV qui peut correspondre :

- soit à une dispersion supplémentaire en énergie ou en direction pour les particules réionisées,

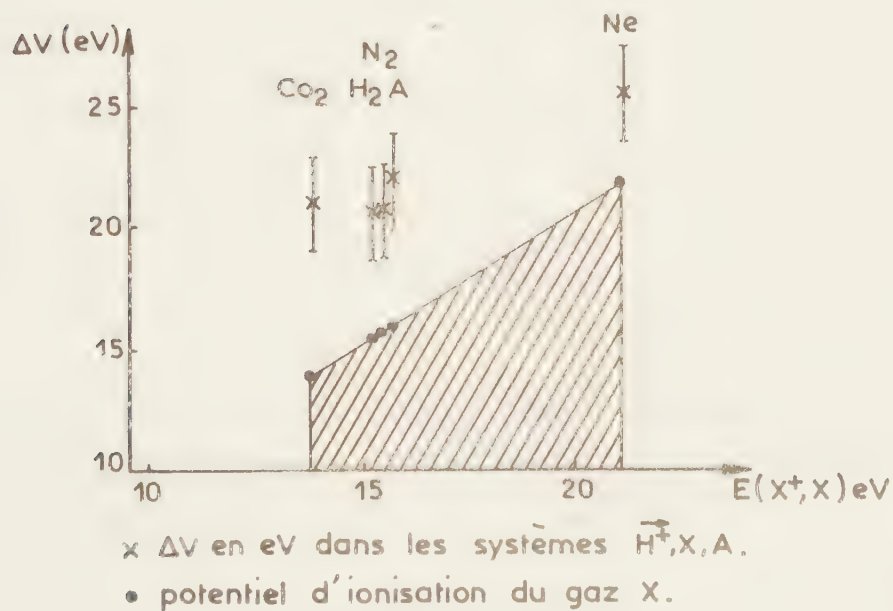
- soit au fait que le pic (b) est constitué en réalité de deux ou plusieurs pics, pouvant résulter des processus suivants :

Chambre II	Chambre III	pics ou processus
ions $\rightarrow$ neutres	$\rightarrow$ ions	1
ions $\rightarrow$ neutres $\rightarrow$ ions $\rightarrow$ neutres	$\rightarrow$ ions	2
ions $\rightarrow$ neutres	$\rightarrow$ ions $\rightarrow$ neutres $\rightarrow$ ions	3

L'écart entre le pic 1 et les pics 2 ou 3 devrait être de l'ordre des ΔV trouvés précédemment. En faisant varier la pression dans la chambre II ou la chambre III, on devrait faire varier les grandeurs relatives de ces différents pics en favorisant par exemple les collisions multiples par augmentation de pression. La forme du pic résultant, si la séparation n'est pas complète, devait tout du moins changer sous l'effet de ces augmentations de pression. Ceci n'est pas observé dans le domaine de pression envisagé ($10^{-4} \rightarrow 6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg). Nous sommes donc conduits à admettre que très peu de particules résultant de processus 2 et 3 font partie du faisceau réionisé. La grandeur ΔV mesurée est donc caractéristique de deux collisions seulement : une neutralisation, une réionisation.



a)



b)

Fig. III-1 - Perte d'énergie cinétique ΔV en fonction de l'énergie d'ionisation du gaz cible 'neutralisant'.

a) - Système H_2^+, X, A ; b) - Système H^+, X, A .



Fig. III-2 - Forme des pics (a) H_2^+ incident
(b) H_2^+ réionisé

L'écart de quelques électrons-volts, observé à mi-hauteur de pic, résulte donc d'une homogénéité en direction ou en énergie du faisceau de particules réionisées moins bonne que celle du faisceau d'ions incidents. Nous avons vérifié que l'application d'un potentiel d'une vingtaine de volts sur le tube ne modifiait pas de façon mesurable la forme des pics obtenus.

La régularité du pic obtenu pour les particules réionisées montre qu'aucun phénomène secondaire important ne se produit.

Si une partie importante des ions reçus avait provoqué soit la dissociation des molécules de la cible, soit l'émission d'électrons d'énergie bien déterminée des pics secondaires pourraient apparaître et

se superposer au pic principal pour donner un pic résultant, présentant des irrégularités. La figure III-2 montre qu'il n'en est rien.

Si tous les ions reçus avaient provoqué la dissociation d'une molécule de la cible, l'énergie dépensée pour cette dissociation apparaîtrait dans ΔV et il serait possible d'obtenir des différences significatives en passant d'une cible contenant de l'Argon où aucune dissociation n'est possible, à une cible d'azote-gaz pour lequel l'énergie de dissociation discutée encore à l'heure actuelle est cependant supérieure à 7 eV (11,12). Ces différences n'étant pas observées, le terme d'énergie de dissociation n'a pas été introduit dans le bilan énergétique (III-2).

III-6 - CONCLUSION

L'énergie cinétique ΔV perdue dans les deux collisions est voisine de 20 eV pour les différents systèmes étudiés. Elle est toujours supérieure au potentiel d'ionisation du gaz de neutralisation, l'écart avec ce potentiel pouvant être compris entre 3 et 10 eV. Ce supplément d'énergie perdue ne peut être attribué à des phénomènes de dissociation de la cible ni comme le montre BERRY à l'émission d'électrons d'énergie bien déterminée au cours de la réionisation. Les phénomènes d'excitation de X et de Y, l'énergie cinétique communiquée à X et Y, devraient correspondre à ce supplément d'énergie perdue.

Faute de précision suffisante, la méthode employée ne pouvait à priori, prétendre apporter des renseignements sur les états électroniques de particules après collision.

Elle permet par contre :

- de donner l'ordre de grandeur de la perte d'énergie cinétique ΔV et de montrer que celle-ci ne dépend pas du gaz réionisant Y ;
- de mettre en évidence le faible accroissement de la dispersion énergétique des particules réionisées par rapport aux ions incidents ;
- d'évaluer la dispersion énergétique du faisceau neutre ;
- de montrer indirectement que les particules neutres produites par échange de charge ont une énergie cinétique qui est, dans tous les cas envisagés, au moins égale à 99 % de l'énergie cinétique des ions incidents. De plus, si l'on admet que l'énergie d'ionisation $E(A^+, A)$, bien que n'intervenant pas dans le bilan, est prise sur l'énergie cinétique lors de la réionisation, l'énergie perdue lors de la neutralisation est donc au maximum d'une dizaine d'électrons-volts pour les systèmes H^+ , Ne, A et H_2^+ , Ne, A et de 4 à 5 électrons-volts dans les autres cas, ce qui correspond à moins de 0,5 % de l'énergie cinétique initiale.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. CATTE, A. PENTENERO, P. LE GOFF - C.R. Acad. Sc., Paris, 267,
453, 1968
- 2 AMDUR et H. PEARLMAN - J. Chem. Phys., 8, 7, 1940
- 3 F.M. DEVIENNE, R. CLAPIER, J.C. ROUSTAN - C. Rendus, 254, 2733, 1962
- 4 F.M. DEVIENNE, F.M. GRAVE, B. SOUQUET, J.C. ROUSTAN - Proc. 3rd In-
tern. Symp. Rarefied Gas Dynamics, Paris,
vol. 1, p. 362, Academic Press, New York
- 5 N.G. UTTERBACK, G.H. MILLER - Phys. Rev., vol. 124, n° 5, 1477, 1961
- 6 W.W. HUNT Jr, K.E. Mc GEE - Phys. Sc. Res. Pap., n° 39, 1964
- 7 R.E. FERCUSON, K.E. Mc CULLOH, H.M. ROSENSTOCK - J. Chem. Phys.,
vol. 42, n° 1, 100, 1965
- 8 H.W. BERRY - Phys. Rev., 127, 1634, 1962
Phys. Rev., 121, 1714, 1961
- 9 D. POE et E. PETSCH - Phys. Rev., 110, 1358, 1958
- 10 E. BLAETH - Z. Physik, 147, 228, 1957
- 11 W.B. MAIER - J. Chem. Phys., 41, 2174, 1964
- 12 H.D. HAGSTRUM - Rev. Mod. Phys., 23, 185, 1951
- 13 H.M. ROSENSTOCK - Comm. Privée

CONCLUSION GENERALE

Le dispositif expérimental dont nous disposons, ainsi que les techniques utilisées, nous ont permis d'étudier certaines des propriétés des faisceaux neutres obtenus par neutralisation d'ions moléculaires rapides.

L'intensité des faisceaux neutres a été mesurée à l'aide d'un multiplicateur à électrons associé à un analyseur multicanaux. Les résultats obtenus dans ce domaine montrent qu'aux énergies utilisées, l'efficacité du comptage n'est pas égale à l'unité (un certain nombre de particules incidentes ne produisant pas d'électrons sur la première dynode) et qu'il est nécessaire de déterminer les coefficients d'émission secondaire des ions et des neutres, pour étalonner le multiplicateur.

Nous avons étudié de façon indirecte l'énergie des particules neutres obtenues par échange de charge, en mesurant l'écart ΔV entre l'énergie des ions primaires sortant de la source et ne subissant aucune collision et celle des ions obtenus par réionisation des neutres dans une cible gazeuse. Cet écart ΔV représente l'énergie cinétique totale perdue par l'ion incident au cours des deux processus de neutralisation et de réionisation donc un maximum pour l'énergie perdue au cours d'un seul de ces deux processus. Les valeurs de ΔV , voisines de 20 eV, montrent que l'énergie des neutres peut être considérée comme égale à celle des ions primaires.

L'étude du phénomène de réionisation de neutres, par collision dans une cible gazeuse, nous a aussi permis d'obtenir des renseignements qualitatifs sur la composition des faisceaux neutres. Dans la majorité des cas étudiés, le neutre RH_x a été détecté dans le faisceau neutre produit par échange de charge à partir de l'ion primaire RH_x^+ . Les résultats obtenus sur les sections efficaces de neutralisation, sur les spectres de réionisation ainsi que des considérations énergétiques, montrent qu'en toute hypothèse, on ne peut affirmer que les faisceaux neutres produits sont purs.

Nous avons enfin utilisé le processus de réionisation $RH_x \rightarrow RH_x^+$ et la courbe d'apparition de RH_x^+ en fonction de la pression dans la chambre de réionisation, pour déterminer la section d'atténuation du neutre RH_x à la traversée d'une cible gazeuse et pour déterminer la pression qu'il faut établir dans la chambre de neutralisation afin d'obtenir une intensité maximale pour ce neutre.

ANNEXES

I - MASSES APPARENTES EN SPECTROMETRIE DE MASSE

II - MESURE DE PRESSION DANS LES CHAMBRES DE COLLISION

III - OPTIMISATION A DEUX PARAMETRES - METHODE DE NEWTON

IV - ENERGIES DE DISSOCIATIONS D'IONS POLYATOMIQUES

V - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES RAPPORTS m/e

VI - EQUATION D'APPARITION D'UNE PARTICULE PRODUITE APRES DEUX COLLISIONS
DANS UNE MEME CHAMBRE

ANNEXE I

MASSES APPARENTES EN SPECTROMETRIE DE MASSE

Les réactions de dissociation qui peuvent avoir lieu dans un spectromètre de masse lorsque le faisceau d'ions entre en collision avec le gaz résiduel ou dans notre cas particulier dans les chambres II et III, font apparaître dans les spectres des pics larges en plus des pics étroits habituellement rencontrés. De plus, ces pics larges apparaissent à des masses non entières. Ce phénomène observé par ASTON en 1920 (1), a été depuis étudié par de nombreux auteurs, nous citerons MATTAUCH et LICHTBLAU (2) en 1939 qui ont fait une étude détaillée et donné l'interprétation, puis MELTON (3,4) qui a étudié la dissociation des ions CO^+ et CO^{++} , IRSA (5), Mc GOWAN et KERVIN (6,7,8) qui ont étudié la dissociation des ions hydrogène et des ions atmosphériques.

INTERPRETATION

Nous nous bornerons à donner ici l'interprétation de MATTAUCH et LICHTBLAU (2), dans le cas d'une dissociation ayant lieu dans la zone sans champ située après l'accélération électrostatique et avant la déviation dans le champ magnétique. Cette zone correspond à celle où se trouvent les chambres de collision II et III. Nous ne ferons pas intervenir non plus l'énergie perdue dans la dissociation.

Soit un ion de masse m_i et de charge q_i se dissociant dans une des chambres II ou III et soit m_f la masse de l'ion fragment étudié et q_f sa charge.

La relation de base d'un spectromètre de masse à champ magnétique analyseur s'écrit :

$$\frac{m}{q} = \frac{R^2 B^2}{2V} \quad (1) \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} B : \text{champ magnétique} \\ V : \text{potentiel d'accélération} \\ R : \text{rayon de la trajectoire suivie} \end{array}$$

ou en faisant intervenir U l'énergie cinétique de l'ion :

$$\frac{m}{q} = \frac{R^2 B^2}{2 \frac{U}{q}} \quad (2)$$

L'ion fragment a la même vitesse que l'ion initial, son énergie cinétique U_f s'écrit :

$$U_f = \frac{1}{2} m_i v_i^2 \times \frac{m_f}{m_i} = q_i V \frac{m_f}{m_i}$$

La relation (2) pour cet ion devient :

$$\frac{m_f}{q_f} = \frac{R^2 B^2}{2 \frac{q_i m_f}{m_i q_f} V} \quad \text{soit} \quad \left(\frac{m_f}{q_f}\right)^2 \times \frac{q_i}{m_i} = \frac{R^2 B^2}{2V} \quad (3)$$

La comparaison entre (1) et (3) montre que l'ion fragment apparaîtra dans le spectre comme un ion de masse m_a de charge q_a accéléré par une différence de potentiel V et tel que :

$$\boxed{\frac{m_a}{q_a} = \left(\frac{m_f}{q_f}\right)^2 \times \frac{q_i}{m_i}}$$

Les pics observés sont plus larges que les pics aux masses entières, parce que l'énergie libérée dans la rupture des liaisons est communiquée aux fragments sous forme d'énergie cinétique ce qui augmente la dispersion angulaire et la dispersion en énergies des faisceaux. Une autre cause d'élargissement peut intervenir si la dissociation peut se faire dans toute une zone où le champ électrique n'est pas constant ou à différents endroits de la trajectoire dans le champ magnétique.

ANNEXE II

MESURE DE PRESSION DANS LES CHAMBRES DE COLLISION

Les pressions de gaz utilisées dans les chambres de collision sont comprises entre 10^{-4} et $8 \cdot 10^{-3}$ mm de Mercure. Le choix de jauges Pirani pour mesurer ces pressions est motivé comme le fait remarquer R. LAVERTU (9) par le rejet des autres techniques possibles à savoir ; la jauge MacLeod qui introduit des mesures discontinues, les jauges à ionisation pour leur encombrement et les dissociations d'hydrocarbures qu'elles provoquent, les jauges de Penning pour le champ magnétique perturbateur introduit. Les jauges Pirani permettent des mesures en continu, ne perturbent pas le système mais ne sont utilisables que dans une zone de pressions supérieures à 10^{-3} mm Hg. Nous mesurons donc la pression dans une canalisation en verre reliée à la chambre de collision par l'intermédiaire d'une fuite. Ceci permet de mesurer des pressions supérieures à 10^{-3} mm Hg et d'en déduire la pression plus faible qui existe effectivement dans la chambre de collision après avoir étalonné notre système d'introduction (Fig. 1).

RELATION ENTRE P_L , PRESSION LUE ET P_C , PRESSION DANS LA CHAMBRE DE COLLISION

Soit Q le débit de gaz pompé dans l'enceinte à vide par l'intermédiaire des deux orifices de la chambre de collision et C_i les conductances des différents éléments de canalisation et des orifices du système d'introduction (Fig. 1). Soit C_T la conductance du système entre A et le vide résiduel de l'enceinte et C_0 la conductance entre B et le vide résiduel.

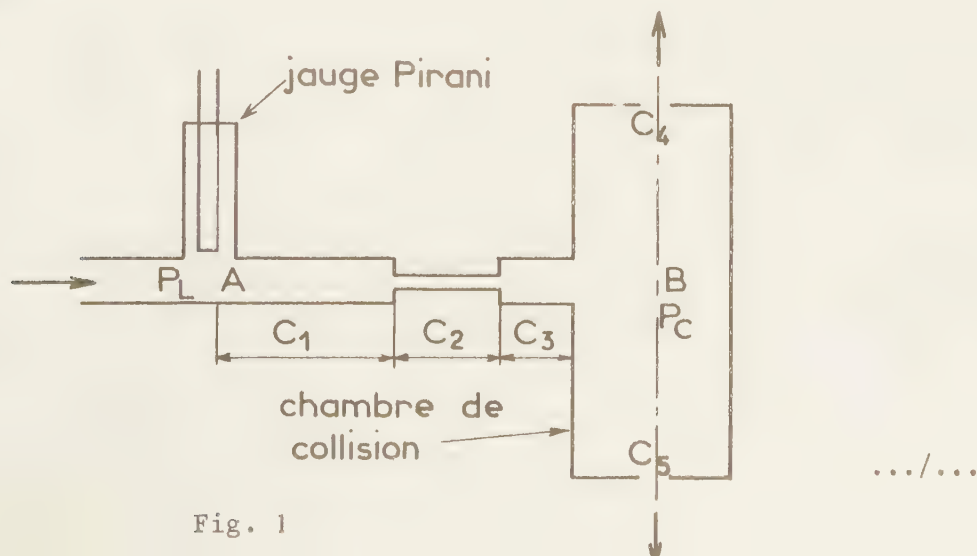


Fig. 1

Nous pouvons écrire :

$$Q = p_C C_O = p_L C_T$$

d'où

$$p_C = p_L \left(\frac{C_T}{C_O} \right)$$

Les opérations d'étalonnage reviennent donc à déterminer le rapport C_T/C_O . C_T , conductance totale du système d'introduction, est obtenue expérimentalement par des mesures de débit. La conductance totale C_O des deux orifices de la chambre de collision est déterminée par le calcul à partir des données géométriques de ces orifices. Ce calcul peut être fait dans de bonnes conditions car à $8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, pression maximum utilisée, le libre parcours moyen des gaz usuels (O_2 , N_2 , CO_2 , A_2 , N_2H_2) est supérieur aux dimensions des orifices (10).

CALCUL DES CONDUCTANCES C_O DES ORIFICES DES CHAMBRES DE COLLISION

Les conductances des orifices cylindriques des chambres de collision sont calculées à l'aide de la formule de CLAUSING (11) pour un régime moléculaire, soit :

$$C = 3,638 KA \left(\frac{T}{M} \right)^{0,5} \quad \text{en litres par seconde} \quad (4)$$

où K est le facteur de CLAUSING (2), A la section des ouvertures en cm^2 , T la température du gaz en $^{\circ}K$ et M sa masse moléculaire.

K est le rapport $\frac{1}{a}$ avec $\left| \begin{array}{l} l = \text{longueur de l'orifice} \\ a = \text{rayon de l'orifice} \end{array} \right.$

pour $\frac{1}{a} = 1$ $K = 0,672$; pour $\frac{1}{a} = 4$ $K = 0,3589$

Les orifices des chambres ont pour dimensions :

Chambre III		$a = 1 \text{ mm}$	$l = 4 \text{ mm}$	Chambre II		$a = 1 \text{ mm}$	$l = 4 \text{ mm}$
		$a = 1 \text{ mm}$	$l = 4 \text{ mm}$			$a = 1 \text{ mm}$	$l = 4 \text{ mm}$

L'application de la formule (4) conduit, dans le cas de l'air, à :

$$C_O = (C_4 + C_5) \text{ chambre II} = 0,262 \text{ l/s} ; C_O = (C_4 + C_5) \text{ chambre III} = 0,375 \text{ l/s}$$

DETERMINATION EXPERIMENTALE DE C_T

On mesure le débit Q , en torrs litre/seconde, qui traverse le système d'introduction :

$$C_T = \frac{Q}{p_L} = \frac{V \times p_{at}}{t \times p_L}$$

.../...

avec

- V : Volume de gaz à 20°C admis dans l'installation
- P_{at} : Pression atmosphérique
- t : temps d'écoulement du volume V
- P_L : Pression lue à la jauge Pirani

La figure (2) résume les résultats obtenus pour les chambres II et III avec les différents gaz H₂, N₂, CH₄, Ar, à différentes pressions.

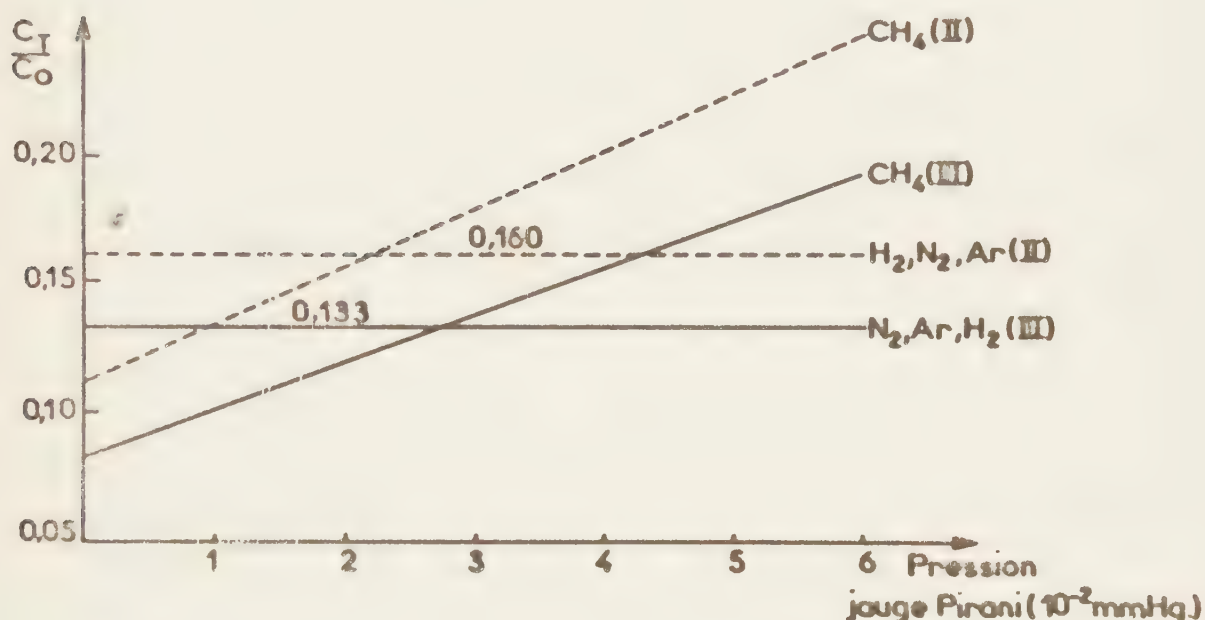


Fig. 2 - Rapport C_T/C_O entre la pression lue en A à la jauge Pirani et la pression réelle en B dans les chambres de collision
 — chambre III
 -- chambre II

Remarque

Le rapport C_T/C_O obtenu à partir du calcul des deux conductances C_T et C_O est 15 % plus faible que le rapport obtenu avec un calcul de C_O et une détermination expérimentale de C_T . Nous avons retenu les valeurs obtenues par une détermination expérimentale de C_T , car le calcul fait plique les conditions du régime de Knudsen qui ne sont pas remplies pour tout le système d'introduction. En particulier au niveau de la jauge Pirani, la pression peut atteindre $6 \cdot 10^{-2} \text{ mm de Hg}$.

ANNEXE III

OPTIMISATION A DEUX PARAMETRES - METHODE DE NEWTON

Soit une courbe expérimentale $I_{ex} = f(n)$ et

$$I_{th} = \frac{N_0 \sigma_a}{\sigma_1 - \sigma_2} (e^{-\sigma_2 n l} - e^{-\sigma_1 n l})$$

son expression théorique. Le problème est d'optimiser les deux paramètres σ_1 et $N_0 \sigma_a / (\sigma_1 - \sigma_2)$ quand l et σ_2 sont connus.

On prendra σ_1 et $N_0 \sigma_a / (\sigma_1 - \sigma_2)$ tels que la fonction :

$$F = \sum_{i=1}^k [I_{th} - I_{exq}]^2$$

soit minimum, ce qui revient à prendre σ_1 et $N_0 \sigma_a / (\sigma_1 - \sigma_2)$ tels que :

$$(1) \begin{cases} \frac{\partial F}{\partial \sigma_1} = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \left(\frac{N_0 \sigma_a}{\sigma_1 - \sigma_2} \right)} = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système de deux équations à 2 inconnues se fera à l'aide d'un ordinateur IBM 1130, en utilisant une méthode dite de Newton.

Méthode de Newton

Soit un système de n équations à n inconnues :

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

La méthode de Newton consiste, à partir d'un point $x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$ assez proche de la solution, à calculer le point $x_1^r, x_2^r, \dots, x_n^r$ par des itérations successives de la manière suivante :

.../...

$$[x^r] = [x^{r-1}] - [D(x^{r-1})]^{-1} [f(x^{r-1})]$$

où

$[x^r]$, $[x^{r-1}]$, $[f(x^{r-1})]$ sont les matrices unicolonnes des x_i^r , x_i^{r-1} , $f_i(x_1^{r-1}, x_2^{r-1}, \dots, x_n^{r-1})$ et $[D(x^{r-1})]^{-1}$ l'inverse de la matrice jacobienne.

$$[D(x^{r-1})] = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}(x_1^{r-1}, x_2^{r-1}, \dots) & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n}(x_1^{r-1}, x_2^{r-1}, \dots) \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1}(x_1^{r-1}, x_2^{r-1}, \dots) & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n}(x_1^{r-1}, x_2^{r-1}, \dots) \end{bmatrix}$$

Le calcul s'arrête lorsque

$$\sum_{i=1}^n [x_i^r - x_i^{r-1}] < \varepsilon$$

Remarque

L'expérience montre que le calcul peut diverger quand les valeurs initiales données aux deux inconnues sont éloignées de la solution. Le programme peut alors conduire à l'annulation des équations du système (1) en dirigeant le calcul vers la recherche d'un maximum pour la fonction F ; la capacité de l'ordinateur est dépassée rapidement et le calcul s'arrête.

Nous avons été amenés à déterminer préalablement des valeurs initiales d'un ordre de grandeur satisfaisant. L'étude du maximum n_{Max} de la courbe expérimentale $I = f(n)$ pour lequel nous pouvons écrire :

$$\frac{dI}{dn} = 0$$

soit :

$$\text{Log } \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = n_{\text{Max}} - 1 - \sigma_2 \left[\frac{1}{2} - 1 \right]$$

permet d'obtenir graphiquement $x = \sigma_1/\sigma_2$ en cherchant l'intersection des deux courbes : $y = \text{Log } x$ et $y = n_{\text{Max}} - 1 - \sigma_2 (x-1)$.

On calculera ensuite $N_0\sigma_a/\sigma_1-\sigma_2$ à partir d'un point de la courbe expérimentale $I = f(n)$.

Cette méthode nous conduit rapidement à des valeurs grossières pour les deux paramètres cherchés qui seront introduites comme valeurs initiales dans le programme de calcul.

ANNEXE IV

CALCUL DES ENERGIES DE DISSOCIATION D'IONS POLYATOMIQUES

Les données thermodynamiques (12) (13) nécessaires au calcul de l'énergie de dissociation d'ions polyatomiques, sont les énergies de liaison dans la molécule et les potentiels d'ionisation. Le tableau (I) rassemble les valeurs numériques concernant les molécules ou radicaux libres issus du méthane, de l'ammoniac et de l'eau.

Energie de liaison (eV)		Potentiels d'ionisation (eV)	
$\text{CH}_4^+ - \text{H}$	4,4	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+$	13,1
$\text{CH}_3 - \text{H}$	4,53	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+$	9,86
$\text{CH}_2 - \text{H}$	3,7	$\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+$	11,82
$\text{CH} - \text{H}$	5,56	$\text{CH} \rightarrow \text{CH}^+$	11,13
$\text{C} - \text{H}$	3,5	$\text{C} \rightarrow \text{C}^+$	11,25
$\text{NH}_2 - \text{H}$	4,53	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^+$	10,4
$\text{NH} - \text{H}$	3,92	$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2^+$	11,4
$\text{N} - \text{H}$	3,6	$\text{NH} \rightarrow \text{NH}^+$	13,1
$\text{OH} - \text{H}$	5,05	$\text{OH}_2 \rightarrow \text{OH}_2^+$	12,60
$\text{O} - \text{H}$	4,45	$\text{OH} \rightarrow \text{OH}^+$	13,18
		$\text{O} \rightarrow \text{O}^+$	13,6
		$\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+$	15,55

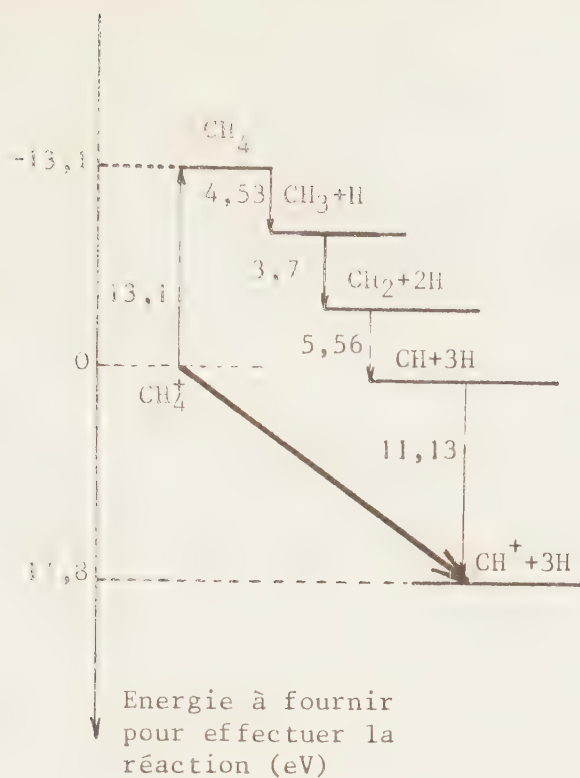
Tableau I : Energies de liaison et potentiels d'ionisation

Exemple de calcul d'énergie de dissociation

Soit la réaction de dissociation : $\text{CH}_4^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}^+ + \text{N}_2 + 3\text{H}$

On envisage le schéma de principe suivant :

.../...



ANNEXE V

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES RAPPORTS m/e

Les rapports m/e relatifs aux pics observés par balayage magnétique au niveau du tube T_2 , lors de la réionisation des particules neutres, sont déterminées par lecture, à l'aide d'un multimètre numérique (type C.R.C. MN 191), de l'intensité en mA passant dans le bobinage de l'aimant du tube séparateur T_2 et en utilisant la courbe d'étalonnage (Fig. 3) obtenue à l'aide d'un gaussmètre Lemouzy utilisé avec une sonde à effet Hall BR6.

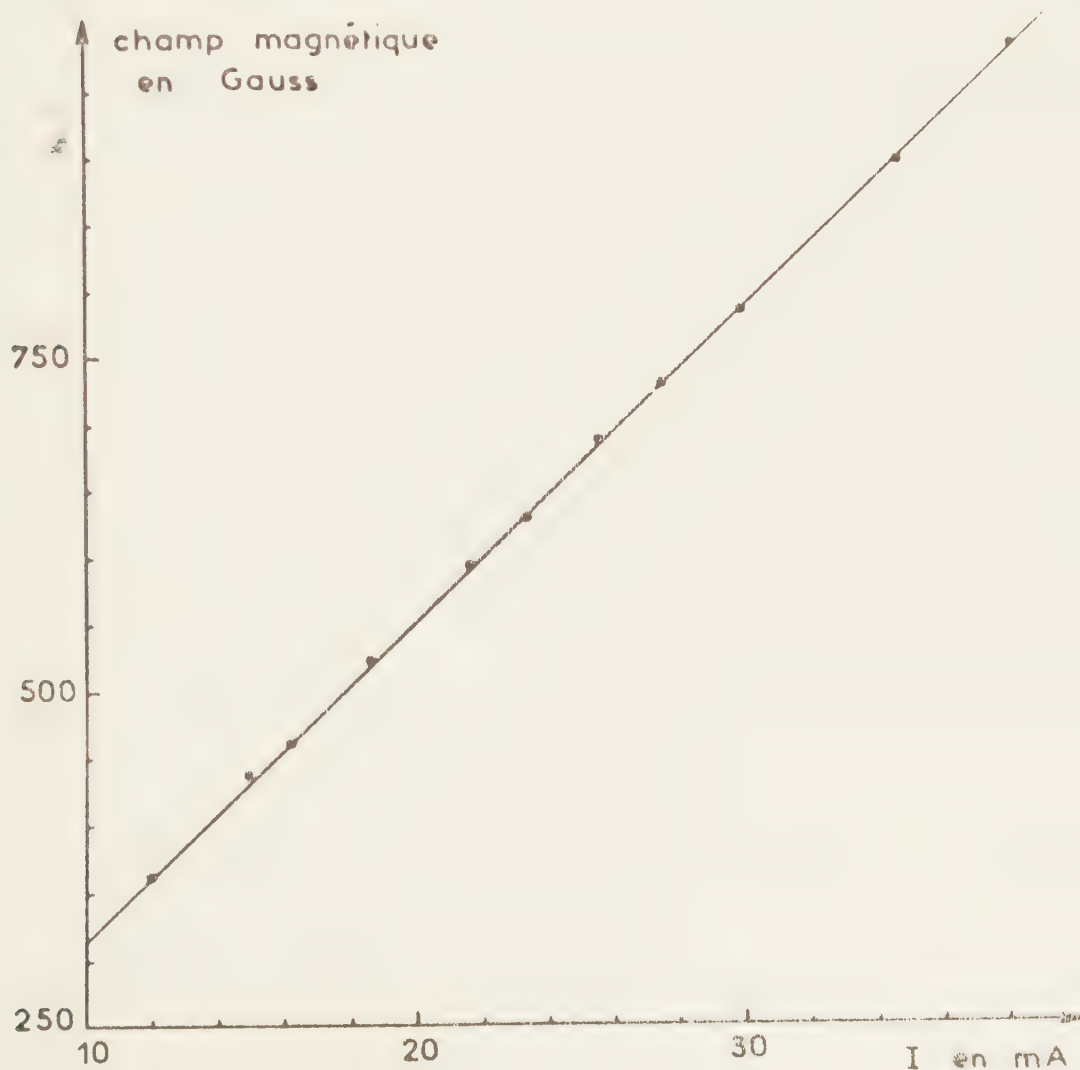
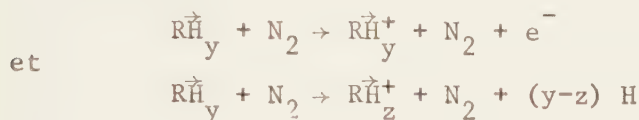


Fig. 3

ANNEXE VI

EQUATION D'APPARITION D'UNE PARTICULE PRODUITE APRES DEUX COLLISIONS DANS UNE SEULE CHAMBRE

Soit un faisceau mélangé de particules neutres RH_x , ... RH_y , ... R , pénétrant dans la chambre de réionisation III, et soient dans cette chambre les deux processus consécutifs suivants :



Nous déterminons en fonction de n la densité moléculaire dans III, l'équation d'apparition de RH_z^+ produit à partir de RH_y .

Soient, dans une section donnée de la chambre III

I : l'intensité du faisceau RH_z^+

I' : l'intensité du faisceau intermédiaire RH_y^+

N : l'intensité du faisceau RH_y à l'entrée de III

et soient :

σ_a : la section efficace du processus $RH_y + N_2 \rightarrow RH_y^+ + N_2 + e^-$

σ'_a : la section efficace du processus $RH_y^+ + N_2 \rightarrow RH_z^+ + (y-x)H + N_2$

σ_1 : la section efficace d'atténuation des neutres RH_y

σ'_2 : la section efficace d'atténuation des ions RH_y^+

σ_2 : la section efficace d'atténuation des ions RH_z^+

Dans une tranche d'épaisseur dl de la chambre de collision, la variation dI de l'intensité du faisceau des ions RH_x^+ s'écrira :

$$dI = I' \sigma'_a n dl - I \sigma_2 n dl$$

et I' , équation d'apparition de RH_y^+ à partir de RH_y a pour équation (chapitre II.4312) :

$$I' = \frac{N \sigma_a}{\sigma_1 - \sigma_2} (e^{-\sigma_2' n l} - e^{-\sigma_1' n l})$$

.../...

En remplaçant I' par sa valeur dans l'équation différentielle précédente et en résolvant cette équation, il vient :

$$I = \frac{N_{\sigma_a} \sigma_a'}{\sigma_1' - \sigma_2'} \left[\frac{e^{-\sigma_1' n l}}{\sigma_2 - \sigma_1'} - \frac{e^{-\sigma_2' n l}}{\sigma_2 - \sigma_1'} - e^{-\sigma_2 n l} \left(\frac{1}{\sigma_2 - \sigma_1'} - \frac{1}{\sigma_2 - \sigma_2'} \right) \right]$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 ASTON F.W. - 1920, Proc. Cambridge Phil. Soc., 19, 317
- 2 MATTAUCH J. and LICHTBLAU H. - Physik Z., 40, 16, 1939
- 3 MELTON C.E., BRETSCHER M.M. and BOLDOCK R. - J. Chem. Phys., 26, 1302, 1957
- 4 MELTON C.E. and WELLS G.F. - J. Chem. Phys., 27, 1132, 1957
- 5 IRSA A.P. and FRIEDMAN L.J. - J. Chem. Phys., 34, 330 L, 1961
- 6 Mc GOWAN W.M. and KERVIN L. - Can. J. Phys., 38, 567, 1960 a
- 7 Mc GOWAN W.M. and KERVIN L. - Can. J. Phys., 38, 642, 1960 b
- 8 Mc GOWAN W.M. and KERVIN L. - J. Chim. Phys., 59, 927, 1962
- 9 LAVERTU R. - Thèse, Université de Nancy, 1966
- 10 DELAFOSSE J., G. MONGODIN - Le vide n° 92, 1961
- 11 DUSHMAN S. - Scientific Foundations of vacuum Technique, John Wiley and Sons, New York, 1965
- 12 VEDENEYER V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDEV V.A., FRANKOVICH Ye.L. - Bond Energies Ionization Potentials and Electron Affinities, London, Edward Arnold, 1962
- 13 MASSEY H.S.W. - Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford, Clarendon Press, 1959

Nom de l' Etudiant : CATTE MICHEL

Nature de la Thèse : INGENIEUR DOCTEUR

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer
Nancy le,

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 5 Juillet 1969
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal n° 529 Faculté des Sciences Editeur
3ème trimestre 1969



